ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 37

MIT 144 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1937 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 37.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im August 1937.

Seite

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Oktober 1937.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Oktober 1937.

Die Kinetik des F_2O_2-Zerfalls[1].

Von

H.-J. Schumacher und **P. Frisch.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 5. 37.)

Der thermische Zerfall des F_2O_2 wird zwischen -60° und -25° C bei Drucken von 2·5 bis 400 mm Quecksilber untersucht. Die Reaktion ist eine homogene, monomolekulare Reaktion. k_∞ läßt sich durch die Gleichung:

$$k_\infty = 5{\cdot}9 \cdot 10^{12} \cdot e^{-17300/R \cdot T}$$

darstellen. Die Geschwindigkeitskonstante ist im untersuchten Gebiet druckabhängig. Bei $-37{\cdot}1^\circ$ C hat k/k_∞ bei einem F_2O_2-Druck von etwa 10 mm den Wert $^1/_2$. $1/k$ gegen $1/p$ aufgetragen ergibt bei kleinen Drucken ein starkes Abweichen von einer Geraden. Die Druckabhängigkeit läßt sich jedoch mit Hilfe der Kassel-Riceschen Theorie darstellen, wenn man für die Anzahl der angeregten Freiheitsgrade 6, den Moleküldurchmesser $7 \cdot 10^{-8}$ cm und für q_0 17300 cal nimmt. Es zeigt sich, daß praktisch bei jedem Stoß zweier F_2O_2-Moleküle Energieausgleich eintritt.

Von Ruff und Menzel sind einige Arbeiten[2]) erschienen, die über Darstellungsmethoden und zahlreiche Eigenschaften der Fluoroxyde F_2O_2 und FO, insbesondere über das chemische Verhalten des FO, berichten. Die beiden Oxyde wurden durch Schmelzpunkte, Siedepunkte, Umwandlungspunkte, durch die Bestimmung der spez. Gewichte und zahlreicher chemischer Eigenschaften auf das genaueste definiert. Es mußte daher angenommen werden, daß beide Oxyde, vor allem auch das FO, tatsächlich existieren.

Wir hatten es uns zur Aufgabe gestellt, den thermischen Zerfall und das Spektrum dieser Oxyde genauer zu untersuchen. Zu diesem Zwecke mußten sie naturgemäß rein dargestellt werden. Das F_2O_2 konnten wir auch nach der von Ruff und Menzel angegebenen Methode verhältnismäßig leicht rein erhalten und dann die beabsichtigten Untersuchungen durchführen. Unsere Bemühungen[3]), reines FO zu erhalten, führten dagegen zu dem Ergebnis, daß wir stets, wenn wir gemäß den Angaben von Ruff und Menzel FO erwarten sollten,

[1]) Dissertation der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M., eingereicht am 27. Mai 1937 bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät.

[2]) Ruff, O. und Menzel, W., Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 204; **217** (1934) 85. Ruff, O. und Kwasnik, W., Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934) 65. Ruff, O. und Menzel, W., Z. angew. Ch. **46** (1933) 740. [3]) Frisch, P. und Schumacher, H.-J., Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936) 423.

ein Gas erhielten, das nach allen seinen Eigenschaften, soweit sie von uns untersucht wurden, identisch war mit dem entsprechenden Fluor—Sauerstoff-Gemisch. Unserer Ansicht nach ist demgemäß anzunehmen, daß das Gas, das bisher für *FO* gehalten wurde, ein Gemisch von Fluor und Sauerstoff ist. Aus den Versuchen folgt, daß es bisher noch kein Anzeichen dafür gibt, daß die Verbindung *FO* chemisch realisierbar ist, es sei denn als Zwischenprodukt von sehr kurzer Lebensdauer.

Die Darstellung des F_2O_2.

Das F_2O_2 stellten wir nach der von Ruff und Menzel beschriebenen Methode[1]) dar, indem wir ein Gemisch von Fluor und Sauerstoff bei einem Druck von etwa 40 mm einer elektrischen Entladung aussetzten.

Das Fluor wurde durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid bei einer Temperatur von 235° bis 250° C gewonnen. Der Elektrolyseur bestand aus zwei Teilen, nämlich aus einem großen Topf aus Kupfer, der die Schmelze enthielt und gleichzeitig als Kathode diente, und aus dem Anodenteil, einem dicken Kohlestab, der von einem gegen beide Elektroden isolierten Kupferdiaphragma umgeben war. Der Anodenteil wurde erst kurz vor Beginn der Elektrolyse in die Schmelze getaucht und nach Beendigung wieder entfernt, um Beschädigungen des Kohlestabes beim Einfrieren der Kaliumbifluoridschmelze zu vermeiden. Der ganze Elektrolyseur war von einem elektrischen Heizkörper umgeben.

Das bei der Elektrolyse entstehende Fluor strömte durch eine Kupferleitung zur Apparatur. Um das Fluor von mitgeführter Flußsäure zu befreien, war in diese Leitung ein mit Kaliumfluorid gefülltes Kupfergefäß eingeschaltet. Ferner führte eine Abzweigung zu einem Überlaufventil, einer Glasfalle, die etwas konzentrierte Schwefelsäure enthielt. Um das Auftreten von Unterdruck im Elektrolyseur zu vermeiden, wurde immer nur so viel Fluor entnommen, daß noch ein kleiner Strom durch das Überlaufventil entwich. Kontrolliert wurde der Druck an einem Manometer, einem U-förmig gebogenem Glasrohr, das mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 33%iger Kalilauge gewonnen und strömte zur Reinigung von Wasserstoff und Wasserdampf über erhitzten Palladiumasbest und durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Ringel-Waschflaschen. Damit jederzeit ein größerer Sauerstoffvorrat zur Verfügung stand, war in die Sauerstoffleitung hinter die Waschflaschen ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllter Gasometer eingeschaltet. Zur Reinigung des Gases von gröberen Verunreinigungen befand sich in der Leitung ein Glasfilter.

Die gesamte Darstellungsapparatur bestand aus Quarz. Als Entladungsgefäß wurde ein Gefäß von etwa 20 cm Länge benutzt. Als Stromquelle diente anfangs ein großer Induktor, betrieben mit 500-Perioden-Wechselstrom, für die Mehrzahl der Versuche jedoch später ein Transformator, betrieben mit 50-Perioden-Wechselstrom. Die Spannung im Sekundärkreis betrug etwa 5000 Volt, die Stromstärke 0·07 A. Als Widerstand im Sekundärkreis wurde ein Wasserwiderstand von etwa

[1]) Ruff, O. und Menzel, W., Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 204.

70000 Ohm benutzt. Von den Elektroden des Entladungsgefäßes wurde die obere durch strömendes Wasser gekühlt, da sonst eine zu starke Abnutzung durch Versprühen und Reaktion mit Fluor eintritt. Als untere Elektrode diente ein 2 mm starker Kupferdraht, der durch die das Gefäß umgebende flüssige Luft hinreichend gekühlt wurde.

Zur Darstellung des Fluoroxyds wurden die Gase mit der Wasserstrahlpumpe durch das Entladungsrohr gesaugt. Das entstehende F_2O_2 fror an den Wänden des Gefäßes aus. Die Regulierung der Gaszufuhr erfolgte beim Fluor durch ein Kupfermembranventil, beim Sauerstoff durch ein gewöhnliches Nadelventil. Im Gegensatz zur RUFFschen Anordnung wurden Fluor und Sauerstoff direkt aus den Elektrolyseuren, ohne Zwischenschaltung von Gefäßen für die Verflüssigung von Fluor und Sauerstoff, entnommen. Bei den ersten Versuchen eingebaute Blasenzähler mit konzentrierter Schwefelsäure mußten entfernt werden, da, offenbar durch im Gasstrom mitgeführte Schwefelsäuretröpfchen, das gebildete F_2O_2 bald wieder zerstört wurde und sich in keinem Fall destillieren ließ. Nach ihrer Entfernung ging die Darstellung normal vor sich. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde in der Weise reguliert, daß nach Einschalten der Entladung das Kupferventil so weit geöffnet wurde, daß dem Fluorelektrolyseur bei einem Betriebsstrom von etwa 6 A seine gesamte Produktion entnommen wurde.

Es wurde so viel Sauerstoff zugegeben, bis die Entladung dünn und rot wurde. Diese einfache Methode ergab eine gute Ausbeute. Gibt man zu viel Sauerstoff zu, so steigt der Druck im Entladungsrohr stark an und die Entladung reißt ab. Das Verhältnis von Fluor zu Sauerstoff im Gasstrom war etwa 1 : 1. Die Darstellung muß öfters unterbrochen werden, um das entstandene F_2O_2 in den unteren Ansatz des Rohrs herabzuschmelzen. Im anderen Falle steigt der Druck im Rohre an und die Entladung unterbricht.

Das so gewonnene F_2O_2 wurde dreimal aus Bädern von etwa $-110°$ C im Hochvakuum in drei mit flüssiger Luft gekühlte, hintereinander geschaltete Gefäße destilliert. Es wurde dabei eine bestimmte Menge, die noch Verunreinigungen enthalten konnte, als Vorlauf abgezogen bzw. als Rückstand gelassen.

Wenn man bei der Versuchsanordnung vermeidet, daß die Entladung mit den Quarzteilen der Apparatur in Berührung kommt, erhält man praktisch SiF_4-freies F_2O_2. Nach der Destillation wurde jeweils das Ausgangsgefäß abgeschmolzen. Die Verbindungsstücke zwischen den drei Fallen waren zwecks besserer Wärmeisolierung als DEWAR-Heber gebaut.

Die Pumpen wurden durch Zwischenschaltung von mit Natronkalk gefüllten Absorbern vor Fluor geschützt.

Der thermische Zerfall von F_2O_2.

Der Zerfall des F_2O_2 in Fluor und Sauerstoff geht unter Verdoppelung der Molzahl vonstatten. Der Reaktionsverlauf sollte dementsprechend durch Druckmessungen bei konstantem Volumen verfolgt werden.

Da Glas von Fluor bereits bei tiefen Temperaturen stark angegriffen wird, wurde die gesamte Apparatur, soweit sie mit F_2O_2

in Berührung kam, aus Quarz aufgebaut. Die Hähne sind ebenfalls Quarzhähne. Quarz ist selbst bei Zimmertemperatur dem Fluor gegenüber recht widerstandsfähig. Besonders berücksichtigt mußte werden, daß F_2O_2 an Hahnfett und bei Temperaturen über $-20°$ C rasch zerfällt.

Als Reaktionsgefäß (R) dienten verschiedene zylindrische Quarzgefäße. Die Mehrzahl der Versuche wurde in einem 12 cm langen und etwa 5·0 cm breiten Gefäß (Inhalt 220 cm³) ausgeführt.

Bei den Oberflächenversuchen, d. h. solchen mit vergrößerter Oberfläche, hatte das Gefäß die Form eines Mantelgefäßes mit einer Manteldicke von 0·9 cm und einer Länge von etwa 12 cm bei einem Gesamtdurchmesser von 5·2 cm mit einem Inhalt von 110 cm³. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im ersten Falle war 1·0, im zweiten Falle 3·1. Die Gefäße waren durch Kapillaren mit dem Vorratsgefäß von F_2O_2, dem Quarzmanometer und der übrigen Apparatur verbunden.

Das Vorratsgefäß (V) war durch einen großen Quarzhahn H_1 gegen das Reaktionsgefäß abgeschlossen. Dieser Hahn konnte so gefettet werden, daß durchströmendes gasförmiges F_2O_2 praktisch nicht hiermit in Berührung kam. Der nicht gekühlte Weg zwischen V und R war so gering, daß F_2O_2 mit guter Ausbeute in R kondensiert werden konnte. War eine genügende Menge in R eindestilliert, so wurde gegen V abgeschmolzen und das durch H_1 abgeschlossene Vorratsgefäß in flüssige Luft getaucht und entfernt. Darauf wurde unter das Reaktionsgefäß ein Temperaturbad von $-70°$ bis $-90°$ C gebracht und von dem nunmehr verdampften F_2O_2 so viel abgepumpt, bis der für den jeweiligen Versuch erwünschte Druck erreicht war. Dann wurde wieder in flüssiger Luft ausgefroren und nunmehr der Thermostat untergeschoben. Sobald sich die Temperatur eingestellt hatte, was innerhalb von 1 bis 2 Minuten geschah, wurde mit den Messungen begonnen. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen $-25°$ C und $-60°$ C. Unterhalb $-60°$ C verläuft die Reaktion zu langsam, oberhalb $-25°$ C so schnell, daß, zumal die Reaktion stark exotherm ist, leicht Unregelmäßigkeiten, vielleicht durch Kettenbildung bedingt, auftreten.

Als Thermostat diente ein mit Alkohol gefüllter Dewar-Becher von 28 cm Höhe und einem Durchmesser von 10 cm. Der Alkohol wurde mit flüssiger Luft vorgekühlt. Die Versuchstemperatur wurde eingestellt und aufrechterhalten durch einen regulierten Strom ge-

kühlter Luft, die durch eine im Thermostaten befindliche Kupferrohrschlange strömte. Innerhalb der Schlange war ein Rührer angebracht.

Um die Kälteverluste möglichst gering zu halten, waren die aus der Flüssigkeit herausragenden Metallteile aus Neusilber angefertigt. Thermostat, Rührer und Rührmotor waren auf einer vertikal verschiebbaren Bühne festmontiert und konnten gehoben und gesenkt werden. Der kalte Luftstrom wurde in einer großen verschlossenen DEWAR-Flasche durch Verdampfen von flüssiger Luft erzeugt und durch einen DEWAR-Becher in die Kupferschlange geleitet. Durch eine in der flüssigen Luft befindliche Heizung, die durch einen Thermoregulator gesteuert wurde, konnte er in der gewünschten Weise reguliert werden. Die Temperatur, die an einem geeichten Pentanthermometer abgelesen wurde, konnte auf 0·1° C konstant gehalten werden.

Die Versuche.

A. Reaktionsordnung. B. Einfluß der Oberfläche. C. Druckeinfluß. D. Temperaturkoeffizient.

A. Die Versuche wurden zwischen —25° und —60° C ausgeführt und die Anfangsdrucke von F_2O_2 zwischen 2·5 und 400 mm Quecksilber variiert. Bei den Versuchen mit kleinen Drucken wurde mit einem Bromnaphthalinmanometer kompensiert. Die Versuche wurden jeweils bis herab zu etwa $^1/_2$ bis 1 mm F_2O_2 durchgemessen, so daß also in Summa die F_2O_2-Konzentration im Verhältnis von mehr als 1:500 variiert wurde.

Die Versuche mit hohen Drucken mußten bei mittleren Temperaturen ausgeführt werden, da sonst während der Zeit des Anwärmens auf die höhere Temperatur zuviel F_2O_2 zerfallen wäre. Infolge der beschriebenen Versuchstechnik ließ es sich nicht vermeiden, daß stets bei Versuchsbeginn ein gewisser Prozentsatz des Gases bereits zerfallen war. Die Anfangskonzentrationen von F_2O_2 konnten infolgedessen nicht aus den Anfangsdrucken, sondern mußten vielmehr aus den Enddrucken bestimmt werden. Dies geschah entweder durch Extrapolation des Druckes in der Druck-Zeitkurve für die Zeit $t = \infty$ oder durch direkte Messung, indem das Reaktionsgefäß kurze Zeit auf Zimmertemperatur und dann wieder auf Versuchstemperatur gebracht wurde.

Es zeigte sich, daß die Versuche gut reproduzierbar waren und daß sich der Reaktionsverlauf eines jeden Versuches durch eine Gleichung erster Ordnung darstellen ließ.

In den folgenden Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, t die Zeit in Minuten, p_{total} den Gesamtdruck und F_2O_2 den Druck von F_2O_2 zu Beginn der Reaktion ($t=0$) in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur. k ist die aus der integrierten Form einer Gleichung für eine Reaktion erster Ordnung von Punkt zu Punkt berechnete Geschwindigkeitskonstante:

$$k = \frac{2 \cdot 3}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2}$$

k_{Mittel} ist das arithmetische Mittel der Konstanten eines Versuches, wobei einige Extremwerte zu Beginn oder Ende des Versuches, die offenbar auf Inkonstanz der Temperatur bzw. Meßfehlern beruhen, weggelassen werden. Die letzteren Werte sind in den Versuchen durch Klammern angezeigt.

Nr. 63. $T = -27{\cdot}0°$ C.
$p_{\text{total}} = 83{\cdot}41$ mm. $F_2O_2 = 44{\cdot}87$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^1$
0	44·87	—
1·22	38·95	1·2
2·57	32·38	1·4
3·83	27·39	1·3
5·08	23·08	1·4
7·13	17·52	1·3
9·97	12·18	1·3
13·80	7·43	1·3
17·05	4·94	1·3
24·10	2·01	1·3
39·50	0·32	1·2

$k_{\text{Mittel}} = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-1}$ min^{-1}

Nr. 68. $T = -25{\cdot}1°$ C.
$p_{\text{total}} = 92{\cdot}82$ mm. $F_2O_2 = 42{\cdot}39$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^1$
0	42·39	—
1·08	34·69	(1·4)
2·05	29·09	1·8
3·22	23·61	1·8
5·02	17·07	1·8
6·38	13·39	1·8
8·60	9·02	1·8
10·77	6·17	1·8
14·78	3·12	1·7
20·62	1·15	1·7
30·00	0·24	1·7

$k_{\text{Mittel}} = 1{\cdot}76 \cdot 10^{-1}$ min^{-1}

Nr. 2. $T = -34{\cdot}5°$ C.
$p_{\text{total}} = 137{\cdot}5$ mm. $F_2O_2 = 87{\cdot}7$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	87·7	—
4	74·1	4·2
11	54·7	4·3
21	36·2	4·1
36	19·7	4·1
52	10·4	4·0
67	6·3	3·3
106	1·1	4·6

$k_{\text{Mittel}} = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 4. $T = -37{\cdot}7°$ C.
$p_{\text{total}} = 113{\cdot}8$ mm. $F_2O_2 = 90{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	90·0	—
4	81·3	2·5
9	71·9	2·5
14	63·9	2·4
20	55·2	2·4
25	48·9	2·4
44	30·3	2·5
64	18·3	2·5
74	14·2	2·5
90	9·3	2·6

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}48 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 12. $T = -35·7°$ C.
$p_{total} = 154·2$ mm. $F_2O_2 = 94·4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	94·4	—
3·00	84·2	3·8
7·00	73·6	3·4
11·25	63·0	3·7
18·75	47·7	3·7
25·75	37·6	3·4
34·83	27·4	3·5
48·75	17·0	3·4
73·50	7·3	3·4
133·50	1·2	3·0
167·00	0·4	3·3

$k_{Mittel} = 3·46 \cdot 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 19. $T = -37·1°$ C.
$p_{total} = 101·2$ mm. $F_2O_2 = 61·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	61·0	—
4·83	53·0	2·9
12·17	43·0	2·8
21·83	32·4	2·9
30·33	25·4	2·9
43·00	17·6	2·9
62·83	9·6	3·0
92·83	4·1	2·8
156·83	0·4	—

$k_{Mittel} = 2·9 \cdot 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 3. $T = -43·0°$ C.
$p_{total} = 128·8$ mm. $F_2O_2 = 118·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	118·0	—
4	112·6	1·2
9	106·6	1·1
15	100·6	1·0
23	92·5	1·1
30	86·1	1·0
40	78·0	1·0
50	70·2	1·1
65	60·2	1·0
80	52·4	0·9
96	45·0	1·0
111	38·7	1·0
131	32·1	0·9
151	26·1	1·0
172	21·1	1·0
200	16·0	1·0
231	12·2	0·9
262	8·9	1·0
322	5·1	0·9
382	2·6	1·1

$k_{Mittel} = 1·01 \cdot 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 10. $T = -49·0°$ C.
$p_{total} = 245·8$ mm. $F_2O_2 = 225·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^3$
0	225·0	—
9	217·1	4·0
21	206·7	4·1
33	196·8	4·1
46	187·1	3·9
59	177·6	4·0
72	169·0	3·8
87	159·7	3·8
102	150·6	3·9
117	142·5	3·7
132	134·8	3·7
148	126·7	3·9
169	117·1	3·8

$k_{Mittel} = 3·89 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 14. $T = -47·3°$ C.
$p_{total} = 299·5$ mm. $F_2O_2 = 260·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^3$
0	260·5	—
16·33	242·5	4·4
35.17	220·5	5·0
51·67	203·5	4·9
74·75	183·9	4·4
100·50	162·5	4·8
129·33	142·7	4·5
166·33	120·4	4·6
219·83	93·7	4·8
305·67	61·5	4·9
384·67	42·8	4·6
424·17	35·2	4·9

$k_{Mittel} = 4·70 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 13. $T = -49·6°$ C.
$p_{total} = 186·1$ mm. $F_2O_2 = 174·9$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^3$
0	174·9	—
13·83	166·6	3·5
30·00	157·5	3·5
52·00	146·8	3·2
76·50	135·1	3·4
100·17	125·0	3·3
124·17	115·5	3·3
154·83	104·7	3·2
194·83	94·6	—
232·83	84·4	3·0
274·50	73·4	3·4
319·17	64·2	3·0
358·17	56·9	3·1
391·50	52·2	—
446·50	43·9	3·1
503·00	36·5	3·3

$k_{Mittel} = 3·25 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 15. $T = -58{\cdot}7°$ C. $p_{total} = 400{\cdot}4$ mm. $F_2O_2 = 385{\cdot}0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^4$	$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^4$
0	385·0	—	766·0	235·9	6·4
24·0	377·4	(8·3)	842·5	225·3	6·0
54·5	368·4	(7·9)	907·5	216·4	6·2
100·5	357·6	6·5	981·5	206·9	6·1
148·5	347·2	6·2	1063·0	197·0	6·0
191·5	337·4	6·7	1148·5	186·7	6·3
241·5	326·7	6·5	1294·5	170·2	6·4
257·5	323·6	5·8	1391·5	160·1	6·3
326·5	309·7	6·4	1487·5	150·8	6·2
386·5	298·4	6·2	1571·5	143·0	6·4
447·0	287·4	6·2	1697·5	131·7	6·5
501·0	277·8	6·3	1781·5	124·6	6·6
565·5	267·1	6·1	1909·5	115·2	6·1
626·5	257·2	6·2	2021·5	107·1	6·5
698·0	245·8	6·3			

$k_{Mittel} = 6{\cdot}31 \cdot 10^{-4}$ min^{-1}

Die Versuche zeigen in aller Deutlichkeit, daß sich die Zerfallsgeschwindigkeiten des F_2O_2 bei den verschiedenen Drucken und Temperaturen durch eine Reaktion erster Ordnung exakt darstellen lassen. Aus dem Absolutwert der Konstanten ersieht man, daß diese zwar jedesmal innerhalb eines Versuches konstant sind, daß sie aber offenbar noch eine Funktion des Anfangsdruckes sind, derart, daß sie mit sinkendem Anfangsdruck abfallen. Dies deutet darauf hin, daß das F_2O_2 monomolekular zerfällt und wir uns in einem Druckgebiet befinden, in dem bereits die Aktivierungsgeschwindigkeit für die Geschwindigkeit des Zerfalls von Einfluß zu werden beginnt.

B. Der Einfluß der Oberfläche.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist, wie die starke Temperaturabhängigkeit der Konstanten anzeigt, groß, etwa 5 bis 6 je 10°. Bevor dieser Temperatureinfluß genau bestimmt wird, soll gezeigt werden, daß die Reaktion homogen ist.

Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche in dem eingangs erwähnten Oberflächengefäß gemacht, in dem das Verhältnis Oberfläche zu Volumen dreimal so groß ist wie in dem üblichen Gefäß.

Nr. 7. $T = -36{\cdot}1°$ C. $p_{total} = 69{\cdot}8$ mm. $F_2O_2 = 51{\cdot}8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$	$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	51·8	—	39	15·9	2·7
3	47·2	3·1	49	11·6	3·2
9	38·6	3·3	59	9·0	2·5
15	32·0	3·1	101	2·5	3·2
21	26·9	2·9	161	0·5	2·7
27	22·7	2·8			
33	18·7	3·2			

$k_{Mittel} = 3{\cdot}01 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 17. $T = -39{\cdot}9°$ C.
$p_{total} = 68{\cdot}3$ mm. $F_2O_2 = 56{\cdot}4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	56·4	—
7·33	49·4	1·8
16·17	43·0	1·6
26·00	36·9	1·6
37·33	30·6	1·6
49·17	25·4	1·6
64·83	19·7	1·6
88·00	13·6	1·6
113·50	9·2	1·5
157·00	4·4	1·7
192·00	2·6	1·5

$k_{Mittel} = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 18. $T = -37{\cdot}7°$ C.
$p_{total} = 64{\cdot}0$ mm. $F_2O_2 = 50{\cdot}0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	50·0	—
7·83	41·8	2·3
15·67	34·9	2·3
26·33	27·3	2·3
39·83	20·4	2·2
60·50	12·9	2·2
86·33	7·3	2·3
121·33	4·0	(1·7)

$k_{Mittel} = 2{\cdot}27 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Die Konstanten der Versuche 18, 17, 7 wurden auf die gleichen Temperaturen umgerechnet und tabelliert:

Tabelle 1.

Nr.	Gefäß	p_{total}	F_2O_2	T	$k_T \cdot 10^2$	$k_{-37{\cdot}7} \cdot 10^2$
18	Oberflächengefäß	64·0	50·0	−37·7	2·27	2·27
17	Oberflächengefäß	68·3	56·4	−39·9	1·6	2·32
7	das übliche Gefäß	69·8	51·8	−36·1	3·02	2·36

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, stimmen die Konstanten praktisch völlig überein. Dies bedeutet, daß die Geschwindigkeit unabhängig von der Größe der Oberfläche der Reaktionsgefäße ist. Hiermit ist erwiesen, daß der monomolekulare Zerfall des F_2O_2 eine homogene Reaktion ist.

C. Der Einfluß des Druckes.

Die Theorie der monomolekularen Reaktionen ergibt, daß jede solche Reaktion bei genügend hohen Drucken nach einer Gleichung erster Ordnung und bei genügend niedrigen Drucken nach einer solchen zweiter Ordnung verlaufen muß. Das Druckgebiet, in dem der Übergang von der ersten zur zweiten Ordnung vor sich geht, ist abhängig von der Lebensdauer der aktivierten Moleküle. Wir haben diesen Übergang, das Absinken der Reaktionskonstanten mit dem Druck, im Gebiete zwischen 100 und 3 mm eingehend untersucht. Dabei ergab sich, wie die im folgenden ausgeführten Versuche zeigen, daß die Konstante für einen Versuch auch bei sehr kleinen Drucken innerhalb der Versuchsfehler konstant bleibt. Das bedeutet, daß in

bezug auf die Aktivierung ein F_2O_2-Molekül von seinen Zerfallsprodukten, also von je einem Molekül F_2 und O_2, ersetzt werden kann.

Die gefundenen Reaktionskonstanten sind also, wenn man sie als Funktion des Druckes ordnet, nicht den F_2O_2-Drucken zu Beginn der Messung, das sind die F_2O_2-Werte bei $t=0$, zuzuordnen. Es ist vielmehr die bereits zu dieser Zeit zerfallene F_2O_2-Menge zu berücksichtigen. Man muß also den halben Enddruck nehmen oder, was das gleiche ist, die Summe von $p_{F_2O_2}$ zur Zeit $t=0$ und der halben Differenz vom Gesamtdruck und F_2O_2-Druck zu Beginn der Messung.

Nr. 27. $T=-37{\cdot}8°$ C.
$p_{\text{total}}=206{\cdot}9$ mm. $F_2O_2=179{\cdot}8$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	F_2O_2	$k\cdot10^2$
0	179·8	—
1·23	167·7	(3·1)
5·05	154·5	2·9
7·48	144·5	2·8
10·00	135·0	2·7
12·98	124·1	2·8
16·35	113·8	2·6
19·65	104·3	2·7
23·40	93·3	2·7
27·70	83·8	2·5
32·73	73·5	2·6
38·56	63·0	2·6
44·73	54·4	2·4
50·78	46·5	2·6
63·06	34·2	2·5
75·64	25·0	2·5

$k_{\text{Mittel}}=2{\cdot}63\cdot10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 8. $T=-35{\cdot}9°$ C.
$p_{\text{total}}=44{\cdot}2$ mm. $F_2O_2=33{\cdot}6$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	F_2O_2	$k\cdot10^2$
0	33·6	—
4	30·0	2·8
8	26·4	3·2
12	23·9	2·5
21	18·6	2·8
27	15·4	3·1
33	12·9	3·0
41	10·0	3·2
51	7·6	2·8
66	4·7	3·2
101	1·7	2·9
161	0·3	2·9

$k_{\text{Mittel}}=2{\cdot}95\cdot10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 20. $T=-37{\cdot}4°$ C.
$p_{\text{total}}=35{\cdot}40$ mm. $F_2O_2=27{\cdot}30$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	F_2O_2	$k\cdot10^2$
0	27·30	—
5·67	24·07	2·2
12·33	20·73	2·2
22·50	16·45	2·3
33·33	12·83	2·3
49·50	8·90	2·3
69·83	5·55	2·3
102·17	2·68	2·3
162·17	0·80	2·0

$k_{\text{Mittel}}=2{\cdot}27\cdot10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 30. $T=-38{\cdot}1°$ C.
$p_{\text{total}}=17{\cdot}83$ mm. $F_2O_2=14{\cdot}17$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	F_2O_2	$k\cdot10^2$
0	14·17	—
4	13·36	1·5
9	12·30	1·7
14	11·36	1·6
18·5	10·52	1·7
24	9·60	1·7
31	8·61	1·5
38	7·65	1·7
46	6·75	1·6
53·5	5·87	1·8
62	5·08	1·7
71	4·34	1·8
82	3·54	1·8
97	2·75	1·7
119	1·82	1·9
152	1·09	1·6
179	0·70	1·6
218	0·50	(0·9)

$k_{\text{Mittel}}=1{\cdot}68\cdot10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 21. $T = -37{\cdot}4°$ C.
$p_{total} = 13{\cdot}67$ mm. $F_2O_2 = 10{\cdot}72$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	10·7	—
5·83	9·5	2·1
14	8·1	1·9
26	6·6	1·8
40	5·0	1·9
55	3·7	2·0
80	2·3	2·0
104	1·4	2·0
155	0·5	(2·2)

$k_{Mittel} = 1{\cdot}96 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 23. $T = -37{\cdot}4°$ C.
$p_{total} = 7{\cdot}24$ mm. $F_2O_2 = 4{\cdot}79$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	4·79	—
10·00	4·21	1·3
22·50	3·53	1·4
42·00	2·67	1·4
70·00	1·77	1·5
102·50	1·13	1·4
137·50	0·68	1·5

$k_{Mittel} = 1{\cdot}42 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 26. $T = -37{\cdot}1°$ C.
$p_{total} = 7{\cdot}75$ mm. $F_2O_2 = 6{\cdot}52$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	6·52	—
5	6·04	1·5
12	5·36	1·7
25	4·34	1·6
34	3·78	1·5
46	3·13	1·6
63	2·37	1·6
86	1·63	1·6
109	1·12	1·6

$k_{Mittel} = 1{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 28. $T = -36{\cdot}8°$ C.
$p_{total} = 4{\cdot}29$ mm. $F_2O_2 = 2{\cdot}36$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	2·36	—
9·75	2·06	1·4
21·75	1·71	1·6
41·25	1·25	1·6
59·75	0·94	1·5
84·75	0·64	1·6
118·75	0·40	1·3
162·75	0·26	

$k_{Mittel} = 1{\cdot}50 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 25. $T = -37{\cdot}1°$ C.
$p_{total} = 3{\cdot}86$ mm. $F_2O_2 = 2{\cdot}14$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	2·14	—
11	1·85	1·3
30	1·41	1·4
52	1·05	1·4
75	0·77	1·3
107	0·52	1·3
142	0·33	1·3

$k_{Mittel} = 1{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

In der folgenden Fig. 1 sind die Konstanten der bei einer Temperatur ausgeführten Versuche gegen den Druck aufgetragen. Da sich der Thermostat nicht immer auf die gleiche Temperatur einstellen ließ, wurden alle zwischen $-36°$ und $-38°$ C ausgeführten Versuche mit Hilfe des gemessenen Temperaturkoeffizienten (siehe nächstes Kapitel) auf die Temperatur $-37{\cdot}1°$ C umgerechnet. In der Tabelle 2 sind diese Versuche zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	p	T (° C)	$k_T \cdot 10^2$	$k_{-37{\cdot}1^\circ} \cdot 10^2$
25	3·0	−37·1	1·30	1·30
28	3·32	−36·8	1·50	1·43
23	6·01	−37·4	1·42	1·49
26	7·13	−37·1	1·60	1·60
29	8·2	−37·8	1·49	1·65
22	11·0	−37·1	1·71	1·71
21	12·2	−37·4	1·96	2·06
30	16·0	−38·1	1·68	1·99
20	31·3	−37·4	2·27	2·39
8	38·9	−35·9	2·95	2·42
18	57·0	−37·7	2·25	2·49
7	61·0	−36·1	3·02	2·57
19	81·1	−37·1	2·90	2·90
1	94·0	−38·3	2·15	2·63
4	101·9	−37·7	2·48	2·74
27	195·3	−37·8	2·63	2·96

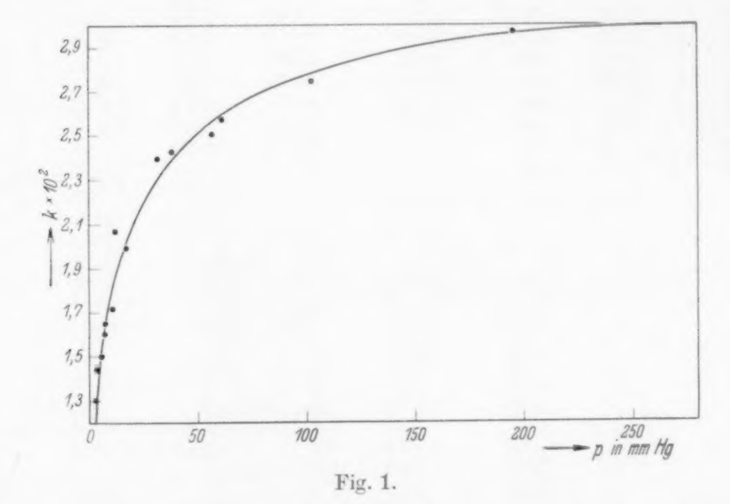


Fig. 1.

D. Der Temperaturkoeffizient und die Aktivierungswärme der Reaktion.

Der Temperaturkoeffizient einer monomolekularen Reaktion ist nur eindeutig definiert für die Gebiete, in denen die Reaktionsordnung 1 oder 2 ist. Im Übergangsgebiet wird er in der Regel druckabhängig sein, es sei denn, die Druckabhängigkeit ist für alle Temperaturen die gleiche. D. h. die Lebensdauer der angeregten Moleküle ist keine Temperaturfunktion. Insbesondere bei Molekülen mit wenig Atomen trifft letzteres bisweilen zu. Um dies zu unter-

suchen, wurde bei verschiedenen Drucken und $-47°$ C die Zerfallsgeschwindigkeit gemessen. Aus diesen Werten und denen der $-37·1°$-Versuche bei entsprechenden Drucken, die ja nach den Versuchen des vorigen Kapitels sehr genau bekannt sind, wurde der Temperaturkoeffizient bestimmt.

Nr. 66. $T = -46·5°$ C.
$p_{total} = 112·6$ mm. $F_2O_2 = 94·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^3$
0	94·5	—
18	85·8	5·4
39	76·6	5·4
70·5	64·8	5·3
99·5	55·3	5·5
139·5	45·0	5·2
193	34·0	5·2
257	24·6	5·1
354	14·7	5·3
424	10·1	5·4

$k_{Mittel} = 5·3 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}

Nr. 65. $T = -47·3°$ C.
$p_{total} = 112·5$ mm. $F_2O_2 = 96·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^3$
0	96·0	—
10·5	91·3	4·8
28·0	84·0	4·8
62·0	71·7	4·7
93·5	62·0	4·6
137·5	50·4	4·7
186·5	40·1	4·7
246·5	30·0	5·0
335·0	19·3	4·9
390·5	14·3	(5·4)

$k_{Mittel} = 4·77 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}

Nr. 64. $T = -47·3°$ C.
$p_{total} = 64·75$ mm. $F_2O_2 = 55·29$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^3$
0	55·29	—
9	52·89	—
26	49·04	4·4
44	45·20	4·5
70	40·45	4·3
106	34·56	4·4
139	29·88	4·4
180	25·02	4·3
233	19·93	4·3
284	15·97	4·3
345	12·22	4·4
396	9·73	4·5

$k_{Mittel} = 4·38 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}

Nr. 67. $T = -47·7°$ C.
$p_{total} = 66·25$ mm. $F_2O_2 = 55·78$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^3$
0	55·78	—
24	50·96	(3·8)
61	43·85	4·1
93	38·37	4·2
133	32·71	4·0
199	24·99	4·1
268	18·79	4·1
342	13·98	4·0
406	10·82	4·0

$k_{Mittel} = 4·07 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}

Tabelle 3.

Nr.	$p_{F_2O_2}$	T (° C)	$k \cdot 10^3$	q	
64	60·0	47·8	4·38	17·5	17·6
67	61·0	48·1	4·07	17·7	
66	103·5	47·0	5·30	17·7	17·6
65	105·0	47·8	4·77	17·5	

Wie die Tabelle zeigt, erhalten wir für beide Drucke eine mittlere Aktivierungswärme von 17·6 kcal. D. h. mit anderen Worten, daß die k-p-Kurven für die verschiedenen Temperaturen wenigstens für

Drucke oberhalb von 50 mm einander angenähert parallel laufen. Man kann also, wenn man für eine Temperatur k_∞ kennt, das entsprechende k_∞ für andere Temperaturen aus Versuchen mit geringeren F_2O_2-Drucken bei der betreffenden Temperatur berechnen. In der folgenden Tabelle (3a) bedeutet k die Konstante bei dem betreffenden F_2O_2-Druck. k_∞ das auf die angegebene Weise berechnete k_∞, wobei $k_{\infty-37\cdot1}$ als gegeben angesehen wurde.

Tabelle 3a.

Nr.	T (° C)	F_2O_2	k min^{-1}	k_∞ min^{-1}
16	25·0	54	0·174	0·225
68	25·1	68	0·176	0·220
63	27·0	63	0·130	0·164
11	32·0	128	0·0577	0·0669
2	34·5	112	0·0410	0·0481
12	35·7	124	0·0346	0·0402
7	36·1	61	0·0301	0·0382
19	37·1	81	0·0290	0·0353
4	37·7	102	0·0248	0·0294
18	37·7	57	0·0227	0·0292
1	38·3	94	0·0215	0·0257
17	39·9	62	0·0159	0·0202
3	43·0	123	0·0101	0·0107
14	47·3	280	0·00470	0·00516
10	49·0	235	0·00389	0·00435
13	49·6	180	0·00325	0·00365
15	58·7	392	0·000631	0·000670

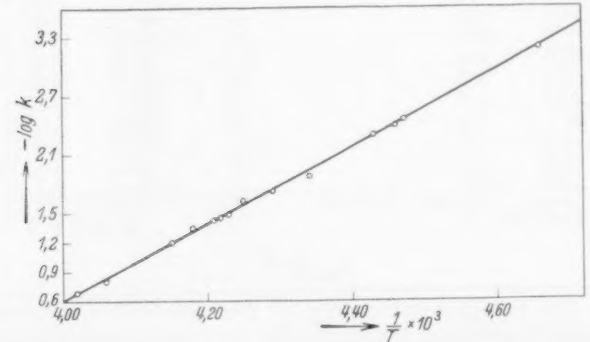


Fig. 2.

In Fig. 2 sind die Logarithmen der k_∞ gegen $1/T$ aufgetragen. Wie man sieht, erhält man eine gerade Linie. Die hieraus berechnete mittlere Aktivierungswärme beträgt 17·9 kcal. Der Wert dürfte wegen der nicht sehr genauen Kenntnis der k_∞-Werte nur auf etwa 1·0 kcal genau sein.

Diskussion der Ergebnisse.

Nach der LINDEMANN-HINSHELWOODschen Theorie der monomolekularen Reaktionen läßt sich die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen durch die Gleichung darstellen:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{1}{a \cdot N \cdot W},$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante bei der Konzentration von N Molekülen je cm³, a die Stoßzahl und W den Bruchteil der Moleküle bedeutet, die mindestens die zum Zerfall notwendige Energie besitzen. $1/k$ gegen $1/N$ bzw. $1/p$ aufgetragen, soll also hiernach eine gerade Linie ergeben.

$$a = 4\sqrt{\frac{\pi k T}{m}} \cdot \sigma^2; \quad W = e^{-q/RT} \cdot \left(\frac{q}{RT}\right)^{s-1} \cdot \frac{1}{(s-1)!} \quad \text{für} \quad q \gg RT,$$

wobei q die kritische Energie und s die Anzahl der angeregten Freiheitsgrade ist.

Die kritische Energie q steht mit der experimentell aus dem Temperaturkoeffizienten bestimmten Aktivierungswärme (q_0) in dem Zusammenhang, daß

$$q = q_0 + (s-1)RT.$$

Voraussetzung in dieser Theorie ist, daß bei jedem Stoß zwischen einem angeregten und einem nicht angeregten Molekül Deaktivierung

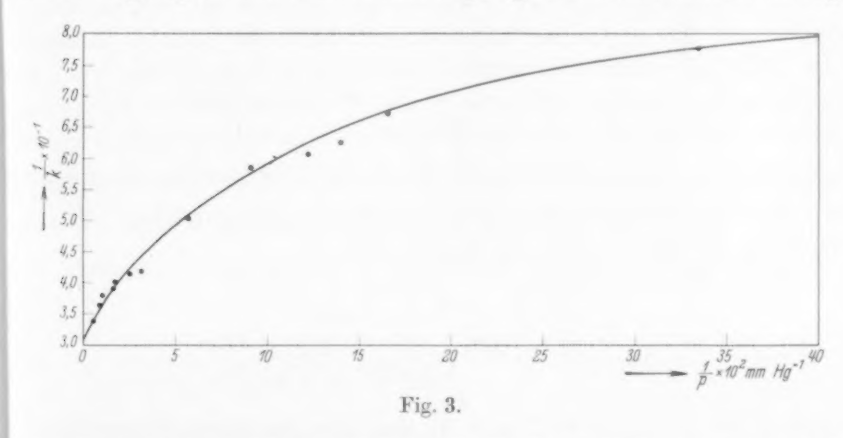


Fig. 3.

eintritt und, was hier zunächst von größerer Bedeutung ist, daß alle Moleküle mit einer größeren Energie als der kritischen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit zerfallen. Die Lebensdauer der angeregten Moleküle soll also konstant, d. h. unabhängig von ihrer Energie sein, sofern diese nur die kritische Energie überschreitet.

In der Fig. 3 ist für die Temperatur $-37{,}1^\circ$ C $1/k$ gegen $1/p$ aufgetragen. Man sieht, daß man für hohe Drucke, etwa von 50 mm an, die Punkte durch eine annähernd gerade Linie verbinden kann. Für $p = \infty$ bzw. $1/p \to 0$ extrapoliert erhält man für k_∞ den Wert $3{,}3 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{min}^{-1}$, der auf etwa 5% genau sein sollte. Nach niedrigen Drucken zu ist die Kurve jedoch stark nach unten durchgekrümmt, d. h. die k-Werte fallen langsamer mit dem Druck ab, als es obige Gleichung verlangt. Das bedeutet aber, daß die angeregten Moleküle keine einheitliche Lebensdauer haben. Dies hat zur Folge, daß bei geringen Drucken der Zerfall der langlebigen Moleküle mehr und mehr zur Geltung kommt, die bei höheren Drucken noch vornehmlich durch Stoß deaktiviert werden.

Die Theorie von Rice, Ramsperger und Kassel, die unter der Annahme, daß zum Zerfall des Moleküls eine bestimmte Mindestenergie auf einem Freiheitsgrad bzw. in einer Bindung lokalisiert

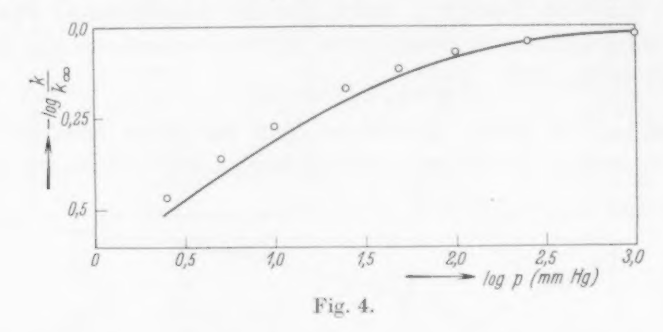


Fig. 4.

sein muß, die Zunahme der Zerfallswahrscheinlichkeit mit zunehmender Energie berücksichtigt, gestattet jedoch den experimentell gefundenen Verlauf der k zu berechnen (Fig. 4).

Nach Kassel ist:

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{1}{(s-1)!\,(kT)^s} \int_0^\infty \frac{e^{-\Delta q/kT}}{\frac{1}{\Delta q^{s-1}} + \frac{A/a \cdot N}{(q_0 + \Delta q)}}\, dq,$$

hierbei ist $A = k_\infty \cdot e^{+q_0/RT}$ und Δq der Energieüberschuß des Moleküls über q_0.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 4 wurde mit dieser Formel berechnet, wobei für $q_0 = 17\,300$ cal; $T = 236^\circ$ abs., $k_\infty = 5{,}6 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{sec}^{-1}$, $s = 6$ und σ (den Moleküldurchmesser des F_2O_2) $= 7 \cdot 10^{-8}$ cm genommen wurden.

Die eingezeichneten Kreise entsprechen den experimentell gefundenen Werten. Experiment und Rechnung stimmen gut überein. Bei sehr tiefen Drucken ist zwar das experimentelle k noch etwas größer als das berechnete, aber das mag möglicherweise dadurch bedingt sein, daß bei sehr geringen Drucken einige Prozent des F_2O_2 an der Wand katalysiert zerfallen. Bei höheren Drucken würde sich ein Wandeinfluß natürlich nicht mehr bemerkbar machen. Das q_0, mit dem gerechnet wurde, ist etwas kleiner als das aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete, es liegt aber noch weit innerhalb der Fehlergrenze dieser Bestimmung.

Man kann aus k_∞ einen Mittelwert für die Lebensdauer der angeregten F_2O_2-Moleküle berechnen. Wenn τ die Lebensdauer ist, so läßt sich k_∞ in der Form darstellen:

$$k_\infty = W/\tau.$$

Für τ ergibt sich hieraus ein Wert von etwa $1{\cdot}1 \cdot 10^{-9}$ sec.

Aus den Zahlenwerten folgt eindeutig, daß bei praktisch jedem Stoß Energieausgleich stattfindet. Im anderen Falle läßt sich die hohe Reaktionsgeschwindigkeit nicht deuten.

Was den Zerfallsprozeß selbst anbetrifft, so läßt sich zunächst sagen, daß er sicherlich nicht über eine Kette verläuft. In diesem Falle müßte die Kinetik, insbesondere bei Fremdgaszusatz (siehe folgende Arbeit), erheblich komplizierter verlaufen. Ob ein Zerfall in 2 FO oder in ein F_2- und ein O_2-Molekül eintritt, läßt sich zunächst nicht entscheiden. Sicher ist lediglich, daß die Endprodukte Fluor und Sauerstoff sind[1]. Falls also primär FO entsteht, so muß dieses sich schnell weiter in F_2 und O_2 umsetzen.

[1]) Frisch, P. und Schumacher, H.-J., Z. anorg. allg. Chem., loc. cit.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.
Mai 1937.

Der Einfluß der Zusatzgase O_2, F_2, N_2, Ar, He, CO_2 auf die Zerfallsgeschwindigkeit des F_2O_2[1]).

Von

P. Frisch und H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 26. 5. 37.)

Es wird der Einfluß von Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Kohlensäure, Argon und Helium auf die Zerfallsgeschwindigkeit des F_2O_2 untersucht. Aus dem Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten des F_2O_2-Zerfalls bei Fremdgaszusatz wird die Aktivierungswahrscheinlichkeit dieser Gase berechnet. Wird diese für ein F_2O_2-Molekül als 1 gesetzt, so erhält man folgende Werte:

$$F_2O_2 : O_2 : F_2 : N_2 : CO_2 : Ar : He = 1 : 1{\cdot}2 : 0{\cdot}33 : 0{\cdot}21 : 0{\cdot}45 : 0{\cdot}40 : 0{\cdot}07.$$

In der voranstehenden Arbeit (im folgenden als I zitiert) ist gezeigt worden, daß das F_2O_2 bei tiefen Temperaturen in homogener monomolekularer Reaktion zerfällt, und daß die Geschwindigkeit bei Temperaturen zwischen $-25°$ und $-60°$ C bequem meßbar ist. Es zeigte sich ferner, daß bereits bei Drucken von etwa 100 mm Quecksilber die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion abfällt, d. h. daß die Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Moleküle die Zerfallsgeschwindigkeit zu bestimmen beginnt.

Durch kinetische Untersuchungen in dem Gebiete des Druckeinflusses ist es möglich, bestimmte Aussagen über die Art der Aktivierung zu machen. So folgte aus den Versuchen mit reinem F_2O_2, daß bei jedem Stoß eines aktiven mit einem inaktiven Molekül Entaktivierung eintrat, oder was dasselbe besagt, daß bei jedem Stoß Energieausgleich stattfindet. Wir haben also hier einen Fall vor uns, in dem bei nahezu jedem Stoß innere Energie übertragen wird.

Es ist nun von großem Interesse festzustellen, wie sich Fremdgase bei der Aktivierung verhalten. Man kann offenbar aus der Änderung der Geschwindigkeitskonstanten bei Fremdgaszusatz Rückschlüsse machen auf die Aktivierungswahrscheinlichkeit bzw. den Übergang von Energie von einem Fremdgasmolekül auf das F_2O_2 und umgekehrt. Aus den Untersuchungen der vorangehenden Arbeit folgt bereits, daß ein äquimolekulares Gemisch von F_2 und O_2 sich hinsichtlich der Aktivierung identisch wie die entsprechende Menge F_2O_2 verhält.

[1]) Dissertation der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M., eingereicht am 27. Mai 1937 bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät.

Es wurden zahlreiche Versuche mit Zusatz verschiedener Gase gemacht, die mit dem F_2O_2 keine chemische Reaktion eingehen. Die verwendete Meßapparatur war die gleiche wie bei den früheren Untersuchungen. Es wurde so gearbeitet, daß nach Einstellung eines bestimmten F_2O_2-Druckes im Reaktionsgefäß das F_2O_2 wieder ausgefroren und durch Pumpen von bereits gebildetem F_2 und O_2 befreit wurde. Hierauf wurde die gewünschte Menge Fremdgas eingelassen, auf Reaktionstemperatur gebracht und der Zerfall gemessen. Die halbe Differenz aus dem Enddruck und dem Fremdgasdruck ergab dann den wirksamen F_2O_2-Druck, der naturgemäß (siehe I) wegen des teilweisen Zerfalls des F_2O_2 beim Aufwärmen auf Reaktionstemperatur von dem F_2O_2-Druck zu Beginn der Messung ($t = 0$) etwas abweicht.

Im folgenden ist der wirksame F_2O_2-Druck an der Spitze der Versuche angegeben.

Darstellung und Reinigung der Zusatzgase.

Als Zusatzgase wurden Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Helium und Kohlendioxyd verwendet, die nach der Reinigung in Glaskolben aufbewahrt wurden.

Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 33%iger Kalilauge hergestellt. Er wurde über erhitzten Palladiumasbest geleitet und strömte durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Stickstoff und Argon wurden aus Bomben entnommen, über erhitztes reduziertes Kupferdrahtnetz sowie durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet. Das Argon enthielt nach der Reinigung noch etwa 5% Stickstoff.

Helium war ein spektralreines Produkt. Es wurde uns von der I. G. Farbenindustrie A.-G. Frankfurt a. M.-Griesheim überlassen.

Kohlendioxyd wurde aus einer Bombe entnommen und durch Destillation bei tiefer Temperatur im Hochvakuum gereinigt.

Nr. 31. $T = -38{\cdot}0°$ C.
$F_2O_2 = 61{\cdot}0$ mm. $O_2 = 500$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	51·9	—
3	46·8	(3·4)
6·42	42·3	3·0
11·09	37·3	2·7
16·50	31·9	2·9
23·33	26·5	2·7
33·83	20·3	2·5
44·50	15·5	2·5
67·67	8·7	2·5
102·83	3·6	2·6
132·83	1·4	2·9

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 34. $T = -37{\cdot}1°$ C.
$F_2O_2 = 11{\cdot}5$ mm. $O_2 = 81{\cdot}0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	9·38	—
3·17	8·58	2·8
7·00	7·76	2·6
11·67	6·85	2·7
17·67	5·87	2·6
25·00	4·87	2·5
30·83	4·19	2·6
37·67	3·46	2·8
48·67	2·59	2·6
61·67	1·92	2·3
80·67	1·17	2·6
110·67	0·61	(2·2)

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}61 \cdot 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

Nr. 35. $T = -37{\cdot}7°$ C.
$F_2O_2 = 5{\cdot}0$ mm. $O_2 = 50{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	4·19	—
3·83	3·78	(2·7)
10·33	3·25	2·3
17·50	2·75	2·3
27·17	2·12	2·4
37·67	1·64	2·5
52·67	1·16	2·3
87·67	0·54	2·2

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}33 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 36. $T = -38{\cdot}2°$ C.
$F_2O_2 = 5{\cdot}0$ mm. $O_2 = 28{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	4·17	—
5·50	3·75	1·9
14·17	3·10	2·2
24·50	2·50	2·1
41·17	1·78	2·0
60·00	1·29	1·7
97·00	0·66	1·8
125·00	0·39	1·8

$k_{\text{Mittel}} = 1{\cdot}95 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 48. $T = -37{\cdot}0°$ C.
$F_2O_2 = 10{\cdot}8$ mm. $N_2 = 289$ mm.

$\Sigma\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	8·5	—
8·50	6·7	2·8
19·67	5·0	2·6
37·00	3·1	2·8
60·50	1·7	2·6
100·00	0·6	2·6

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}66 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 50. $T = -37{\cdot}0°$ C.
$F_2O_21 = 1{\cdot}8$ mm. $N_2 = 274$ mm.

$\Sigma\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	9·2	—
8·33	7·4	2·6
19·83	5·6	2·4
34·00	3·8	2·7
54·67	2·1	2·9
94·00	0·9	2·2

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}56 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 51. $T = -37{\cdot}0°$ C.
$F_2O_2 = 10{\cdot}7$ mm. $N_2 = 102$ mm.

$\Sigma\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	8·77	—
5·50	7·73	2·3
14·00	6·34	2·3
25·17	4·87	2·4
37·00	3·71	2·3
52·67	2·63	2·2
78·50	1·49	2·2

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}28 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 46. $T = -38{\cdot}3°$ C.
$F_2O_2 = 11{\cdot}3$ mm. $A = 254$ mm.

$\Sigma\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	9·0	—
11·17	7·0	2·3
26·00	5·1	2·1
49·00	3·1	2·2
77·50	1·5	2·5
129·67	0·5	2·1

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}26 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 45. $T = -37{\cdot}1°$ C.
$F_2O_2 = 11{\cdot}9$ mm. $A = 209$ mm.

$\Sigma\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	9·7	—
10·17	7·6	2·4
24·17	5·4	2·4
41·67	3·5	2·5
65·17	2·0	2·4
114·17	0·7	2·2

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 42. $T = -38{\cdot}2°$ C.
$F_2O_2 = 11{\cdot}4$ mm. $A = 83$ mm.

$\Sigma\Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	9·52	—
7·0	8·34	1·9
17·0	6·97	1·8
30·0	5·49	1·8
45·67	4·18	1·7
64·50	3·03	1·7
94·17	1·79	1·8

$k_{\text{Mittel}} = 1{\cdot}79 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 41. $T = -37{\cdot}7°$ C.
$F_2O_2 = 10{\cdot}2$ mm. $A = 81$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	8·33	—
6·17	7·44	1·8
15·87	6·19	2·0
33·83	4·32	1·9
49·67	3·16	2·0
70·17	2·12	1·9
105·50	1·10	1·9

$k_{\text{Mittel}} = 1{\cdot}92 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 54. $T = -37{\cdot}3°$ C.
$F_2O_2 = 13{\cdot}4$ mm. $He = 284$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	10·2	—
11·33	7·8	2·4
21·50	6·1	2·4
36·00	4·4	2·2
56·50	2·6	2·6
98·00	1·0	2·3

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}38 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 55. $T = -36{\cdot}5°$ C.
$F_2O_2 = 12{\cdot}3$ mm. $He = 585$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	9·8	—
12·67	6·9	2·7
23·17	5·3	2·5
36·17	3·8	2·6
55·17	2·6	2·0
93·17	0·9	2·8

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}52 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 60. $T = -37{\cdot}1°$ C.
$F_2O_2 = 12{\cdot}6$ mm. $CO_2 = 228$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	9·7	—
8·0	7·8	2·7
18·0	5·8	2·9
33·5	4·0	2·4
56·0	2·1	2·9
95·0	0·8	2·5

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}68 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 56. $T = -37{\cdot}2°$ C.
$F_2O_2 = 11{\cdot}3$ mm. $He = 480$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	8·1	—
9·00	6·2	3·0
19·83	4·6	2·7
34·50	3·2	2·5
56·00	1·6	3·2
94·50	0·6	2·5

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}78 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 57. $T = -36{\cdot}6°$ C.
$F_2O_2 = 12{\cdot}8$ mm. $CO_2 = 120$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	9·73	—
6·00	8·18	(2·9)
13·67	6·64	2·7
20·83	5·50	2·6
31·00	4·16	2·7
47·33	2·76	2·5
71·00	1·43	2·8

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}67 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 53. $T = -37{\cdot}2°$ C.
$F_2O_2 = 13{\cdot}5$ mm. $He = 289$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	10·6	—
9·50	8·4	2·4
22·00	6·3	2·3
39·17	4·3	2·2
62·17	2·5	2·4
105·00	0·9	2·4

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}34 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Nr. 61. $T = -37{\cdot}2°$ C.
$F_2O_2 = 12{\cdot}2$ mm. $CO_2 = 48{\cdot}7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	F_2O_2	$k \cdot 10^2$
0	9·65	—
7·5	8·09	2·3
16·0	6·67	2·2
27·0	5·24	2·2
43·5	3·67	2·2
65·0	2·30	2·2
97·0	1·24	(1·9)

$k_{\text{Mittel}} = 2{\cdot}22 \cdot 10^{-2}$ min^{-1}

Diskussion der Ergebnisse.

Aus den Versuchen ersieht man, daß die Zusatzgase die Geschwindigkeit des F_2O_2-Zerfalls beschleunigen.

Man kann nun generell den für den Zerfall des F_2O_2 wirksamen Druck wie folgt darstellen:

$$P_e = P_{F_2O_2} + \alpha P_z,$$

wobei P_z der Druck des Zusatzgases, $P_{F_2O_2}$ der des F_2O_2 und P_e der effektiv wirksame Druck ist. α gibt an, wieviel mal wirksamer das Zusatzgas in bezug auf die Aktivierung und Deaktivierung ist als der gleiche Druck an F_2O_2.

In den angegebenen Versuchen sind $P_{F_2O_2}$ und P_z vorgegeben. P_e läßt sich aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Es ist offenbar der F_2O_2-Druck, der diesen Konstanten entspricht. Alle Versuche wurden auf die Temperatur $-37.1°$ C umgerechnet, da bei dieser Temperatur der Druckverlauf der Konstanten am genauesten bekannt ist.

In den folgenden Tabellen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, F_2O_2, CO_2, N_2 usw. die Drucke der entsprechenden Gase bei der Versuchstemperatur T, k_{P_e} ist die Konstante bei der Temperatur T, $k_{P_e-37.1°}$ die Konstante bei $-37.1°$ C, $k_{F_2O_2}$ ist die Konstante, die bei $-37.1°$ C zu dem wirklich vorhandenen F_2O_2-Druck gehört. Sie ist angegeben, um den Einfluß des Zusatzgases zu veranschaulichen. P_e ist der Druck, der zu k_{P_e} gehört. $\alpha P_z = P_e - P_{F_2O_2}$; $\bar{\alpha}$ ist der Mittelwert aller α.

Hieraus folgt für $\bar{\alpha}_{F_2} = 0.22$; denn in der Aktivierung sind 1 Molekül O_2 + 1 Molekül F_2 einem Molekül F_2O_2 gleichwertig, d. h. $\alpha_{O_2} \cdot O_2 + \alpha_{F_2} \cdot F_2 = \alpha_{F_2O_2} \cdot F_2O_2$, für $P_{F_2O_2} = P_{O_2} = P_{F_2}$; $\bar{\alpha}_{F_2O_2} = 1$ und $\bar{\alpha}_{O_2} = 0.78$, folgt für $\alpha_{F_2} = 0.22$.

Tabelle 1. Sauerstoffzusatz.

Nr.	O_2	F_2O_2	$-T$ °C	$k_{P_e} \cdot 10^2$	$k_{P_e-37.1°} \cdot 10^2$	$k_{F_2O_2} \cdot 10^2$	P_e	$\alpha \cdot P_{O_2}$	α
31	500	61	38.0	2.73	3.16	2.60	500	439.0	0.88
34	81	11.5	37.1	2.61	2.61	1.87	67	55.5	0.69
35	50	5.0	37.7	2.33	2.57	1.41	37.5	32.5	0.65
36	28	5.0	38.2	1.91	2.28	1.41	30.0	25.0	0.89

$$\bar{\alpha}_{O_2} = 0.78$$

Tabelle 2. Stickstoffzusatz.

Nr.	N_2	F_2O_2	$-T$ °C	$k_{P_e} \cdot 10^2$	$k_{P_e - 37 \cdot 1^\circ} \cdot 10^2$	$k_{F_2O_2} \cdot 10^2$	P_e	$\alpha \cdot P_{N_2}$	α
48	289	37·8	37·0	2·66	2·62	1·73	68	57·8	0·20
49	285	12·9	36·1	2·80	2·38	1·81	41	28·1	0·10
50	274	11·8	37·0	2·56	2·52	1·77	52	40·2	0·15
51	102	10·7	37·0	2·28	2·24	1·72	27·5	16·8	0·17
52	107	12·0	37·2	2·15	2·19	1·78	25·0	13·0	0·12

$$\bar{\alpha}_{N_2} = 0·15$$

Tabelle 3. Kohlensäurezusatz.

Nr.	CO_2	F_2O_2	$-T$ °C	$k_{P_e} \cdot 10^2$	$k_{P_e - 37 \cdot 1^\circ} \cdot 10^2$	$k_{F_2O_2} \cdot 10^2$	P_e	$\alpha \cdot P_{CO_2}$	α
60	228	12·6	37·1	2·68	2·68	1·80	76	63·4	0·28
57	120	12·8	36·6	2·67	2·46	1·81	45	32·2	0·27
58	115	12·7	36·9	2·51	2·43	1·81	42	29·3	0·26
62	53·5	9·9	37·0	2·26	2·22	1·68	27	17·1	0·32
61	48·7	12·2	37·2	2·22	2·26	1·78	30	17·8	0·37

$$\bar{\alpha}_{CO_2} = 0·30$$

Tabelle 4. Argonzusatz.

Nr.	Ar	F_2O_2	$-T$ °C	$k_{P_e} \cdot 10^2$	$k_{P_e - 37 \cdot 1^\circ} \cdot 10^2$	$k_{F_2O_2} \cdot 10^2$	P_e	$\alpha \cdot P_{Ar}$	α
44	326	9·7	37·1	2·87	2·87	1·67	135	125	0·38
47	260	11·2	36·6	2·88	2·66	1·75	72	60·8	0·23
46	254	11·3	38·5	2·26	2·84	1·76	122	111	0·44
45	209	11·9	37·1	2·40	2·40	1·78	40	28·1	0·14
38	102	10·7	37·8	2·20	2·37	1·73	37·0	26·7	0·26
40	102	11·1	38·5	1·90	2·39	1·74	38·5	27·4	0·27
42	83	11·4	38·2	1·79	2·14	1·76	24·0	12·6	0·15
41	81	10·2	37·7	1·92	2·06	1·70	23·0	12·8	0·16

$$\bar{\alpha}_{Ar} = 0·25$$

Tabelle 5. Heliumzusatz.

Nr.	He	F_2O_2	$-T$ °C	$k_{P_e} \cdot 10^2$	$k_{P_e - 37 \cdot 1^\circ} \cdot 10^2$	$k_{F_2O_2} \cdot 10^2$	P_e	$\alpha \cdot P_{He}$	α
55	585	12·3	36·5	2·52	2·29	1·79	31	18·7	0·03
56	480	11·3	37·2	2·78	2·83	1·75	120	108·7	0·22
53	289	13·5	37·2	2·34	2·38	1·84	38	24·5	0·085
54	284	13·4	37·3	2·38	2·47	1·83	46·5	33·1	0·116

$$\bar{\alpha}_{He} = 0·11$$

Die Aktivierungswahrscheinlichkeiten von F_2O_2 durch die Moleküle F_2O_2, O_2, F_2, N_2, CO_2, Ar, He bezogen auf die gleichen Drucke verhalten sich also wie

$$1:0·78:0·22:0·15:0·30:0·25:0·11.$$

Die Genauigkeit dieser Zahlen ist nicht allzu groß, da bereits geringe Versuchsfehler die α-Werte stark beeinflussen. Die großen Werte für α dürften auf etwa 10%, die kleinsten auf etwa 50% genau sein.

Von besonderem Interesse ist nun noch die Deaktivierungswahrscheinlichkeit je Stoß des betreffenden Gasmoleküls. Um diese Zahlen zu erhalten, müssen die obigen Werte noch auf die verschiedenen Molekülquerschnitte und Massen korrigiert werden. Tut man das, so erhält man für die spezifische Wahrscheinlichkeit je Stoß die folgenden Werte:

$$F_2O_2:O_2:F_2:N_2:CO_2:Ar:He = 1:1·2:0·33:0·21:0·45:0·40:0·07.$$

Die Stoßausbeute beim F_2O-Zerfall[1]) hatte folgende Reihenfolge und Werte ergeben.

$$F_2O:O_2:F_2:N_2:Ar:He = 1:1·1:1·0:1·1:0·5:0·4.$$

Vergleicht man diese Zahlen mit den Werten, die VOLMER[2]) für die entsprechenden Gase aus ihrer Beeinflussung des N_2O-Zerfalls erhalten hat, so sieht man, daß die Absolutwerte und auch die Reihenfolge der Gase abermals eine andere ist.

Man ersieht hieraus, daß für den Übergang von Energie beide Stoßpartner von maßgebender Bedeutung sind. Irgendwelche allgemeine Voraussagen über die Stoßausbeute von Gasen lassen sich, wenn man auch ihre Wirksamkeit in einem speziellen Fall gemessen hat, nicht machen. Sicher ist lediglich, daß Molekülgase im allgemeinen mit einer hohen Ausbeute aktivierend und deaktivierend wirken. Bei hohen angeregten Molekülen scheint dieser Prozeß, zum mindesten wenn diese Moleküle nicht sehr viel Atome enthalten, wie beim F_2O_2, F_2O, NO_2Cl, N_2O, in günstigen Fällen mit einer Wahrscheinlichkeit von nahezu **1** zu erfolgen.

---

1) KOBLITZ, W. und SCHUMACHER, H.-J., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 283.

2) VOLMER, M. und KUMMEROW, H., Z. physik. Chem. (B) **9** (1930) 141. VOLMER, M. und FROEHLICH, H., Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 85. VOLMER, M. und BOGDAN, M., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 257.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Mai 1937.

Das Absorptionsspektrum des F_2O_2[1]).

Von

P. H. Brodersen, P. Frisch und H.-J. Schumacher.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 5. 37.)

Das Absorptionsspektrum des F_2O_2 wird zwischen 2000 und 10000 Å aufgenommen. Es ist ein leicht gewelltes Kontinuum. Die Absorption setzt bei etwa 5900 Å ein und nimmt nach kurzen Wellenlängen hin an Stärke zu. Bei 2200 Å ist das Maximum der Absorption noch nicht erreicht. Die Extinktionskoeffizienten werden über das ganze Absorptionsgebiet bestimmt.

Um Aufschluß über das photochemische Verhalten und, wenn möglich, über den Bau des F_2O_2-Moleküls zu erhalten, wurde sein Absorptionsspektrum zwischen 2000 und 10000 Å aufgenommen.

Wie aus den Ausführungen der vorangehenden Arbeiten hervorgeht, zerfällt das F_2O_2 selbst bei Temperaturen erheblich unterhalb 0° C noch recht schnell. Die Halbwertszeit beträgt bei —50° C etwa 220 Minuten. Als Spektralrohr mußte demgemäß ein Gefäß benutzt werden, in dem das F_2O_2 auch während des Photographierens auf Temperaturen unterhalb von —60° C gehalten werden konnte.

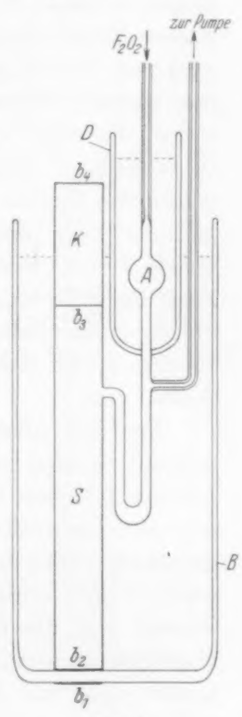


Fig. 1.

Das von uns verwandte Gefäß war ganz aus Quarzglas angefertigt und hatte die Form, wie sie Fig. 1 zeigt: Ein Rohr (*S*) von etwa 2·0 cm Durchmesser und 15 cm Länge, das an beiden Enden von planen Fenstern (b_2, b_3) verschlossen wird, ist in ein großes, nicht versilbertes Dewar *B* eingeschmolzen, dessen Boden gegenüber b_2 ein planes Fenster b_1 besitzt. Am anderen Ende des Spektralrohrs (*S*) befindet sich eine evakuierte Vorkammer (*K*). Dadurch wurde erreicht, daß das Fenster b_3 kalt gehalten werden konnte, ohne daß es von der Flüssigkeit überspült wurde, und andererseits das Fenster b_4 so warm gehalten werden konnte, daß es nicht mit Wasserdampf beschlug.

[1]) Dissertation der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M., eingereicht am 27. Mai 1937 bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät.

Die Füllung des Gefäßes mit F_2O_2 ging so vor sich, daß es zunächst an das Vorratsgefäß für F_2O_2 angeschmolzen wurde. Es wurde evakuiert und dann eine genügende Menge F_2O_2 herüberdestilliert und in der Kugel A ausgefroren, die sich in einem kleinen Dewar D befand, das zu diesem Zwecke mit flüssiger Luft gefüllt war. Nunmehr wurde das Vorratsgefäß abgeschmolzen, das große Dewar B mit der Kältemischung (Alkohol-Kohlensäure, im allgemeinen $-78°$ C) gefüllt, die flüssige Luft aus dem Dewar D entfernt und durch die Kältemischung ersetzt. Nach Verdampfen des F_2O_2 wurde durch Abpumpen der für die jeweilige Aufnahme gewünschte Druck eingestellt. Das Gefäß wurde dann von der Pumpleitung abgeschmolzen und in den Spektrographenraum gebracht, in dem die Aufnahmen gemacht wurden.

Bei dieser Versuchsanordnung war es nicht möglich, den Fülldruck während der Aufnahmen zu kontrollieren, also festzustellen, ob ein Zerfall des F_2O_2 eingetreten war. Bei $-80°$ C ist die Halbwertszeit des F_2O_2 zwar so groß, etwa $7 \cdot 10^4$ Minuten, daß sich der Zerfall während der Aufnahmen nicht bemerkbar machen sollte. Es zeigte sich jedoch, daß bei Versuchen mit kleinen Drucken (unterhalb 10 mm) offenbar durch Diffusion zu nicht genügend gekühlten Stellen (dies konnte nur die untere Platte b_2 sein) ein geringer aber doch merklicher Zerfall eintrat. In diesen Fällen wurde durch mehrere Aufnahmen in größeren Zeitabständen die Zerfallsgeschwindigkeit bestimmt und dann aus der seit der Druckablesung verstrichenen Zeit zu jeder Aufnahme ihr Druck errechnet. Es ergab sich dabei gute Übereinstimmung zwischen den einzelnen Aufnahmen.

Da das Absorptionsgefäß (siehe Fig. 1) in senkrechter Lage benutzt werden mußte, wurde in den Strahlengang bei den Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen ein Siliciumspiegel, bei denen mit dem Glasspektrographen ein totalreflektierendes Glasprisma eingeschaltet. Durch je eine Linse vor und hinter dem Absorptionsgefäß wurde erreicht, daß die Strahlen das Gefäß parallel durchsetzten und die Lichtquelle in der Gegend des Dispersionsprismas abgebildet wurde. Bei Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen kamen dazu eine Mattscheibe vor der Lichtquelle sowie der Sektor. Bei dem Glasspektrographen wurde die Lichtquelle auf den Spalt abgebildet. Die Spaltbreite konnte, da es sich um ein echtes Kontinuum zu handeln scheint, groß gewählt werden (300 bis 500 μ),

um kurze Belichtungszeiten zu ermöglichen. Da das Absorptionsgefäß zum Auspumpen aus dem Strahlengang genommen werden mußte, haben wir uns jedesmal vor Anfertigung der Leeraufnahme des Gefäßes vergewissert, daß es wieder dieselbe Lage hatte wie vorher. Je nach der Stärke der Absorption wurden Aufnahmen mit Fülldrucken zwischen 3 mm und 450 mm Quecksilber gemacht. Um einen genügenden Ausgleich zwischen den einzelnen Aufnahmen auf einer Platte zu erzielen, wurden diese erst nach hinreichend langem Lagern (12 bis 20 Stunden) entwickelt. Die Aufnahmen wurden mit einem Mikrophotometer ausgemessen und die Ausschläge gegen die Logarithmen der Durchlässigkeit der Sektorstufen aufgetragen. Die Verschiebung zwischen der Schwärzungskurve einer Aufnahme mit F_2O_2 und der zugehörigen mit Luft ergibt dann direkt $\log J_0/J = \alpha p d$[1]).

Tabelle 1. Extinktionskoeffizient α des F_2O_2 definiert durch $J = J_0\,10^{-\alpha p d}$, p in Atmosphären bei 0° C, d in Zentimeter.

λ (Å)	α	ν (cm⁻¹)	λ (Å)	α	ν (cm⁻¹)
2200	24·7	45440	3500	0·806	28563
2250	21·7	44431	3550	0·760	28161
2300	17·4	43465	3600	0·631	27770
2350	15·0	42540	3650	0·518	27389
2400	12·8	41654	3700	0·442	27019
2450	11·8	40804	3750	0·387	26659
2500	10·6	39988	3800	0·348	26308
2550	10·7	39204	3850	0·423	25967
2600	10·5	38450	3980	0·575	25119
2650	10·0	37725	4050	0·688	24684
2700	9·27	37026	4080	0·662	24503
2750	8·82	36353	4160	0·543	24032
2800	7·75	35704	4180	0·423	23917
2850	7·68	35078	4200	0·376	23803
2900	6·48	34473	4260	0·326	23468
2950	5·61	33888	4350	0·230	22982
3000	4·78	33324	4400	0·188	22721
3050	4·09	32777	4450	0·163	22466
3100	3·47	32249	4550	0·127	21972
3150	2·83	31737	4650	0·080	21499
3200	2·38	31241	4700	0·068	21271
3250	1·95	30760	4840	0·052	20655
3300	1·65	30294	4890	0·037	20444
3350	1·44	29842	5050	0·027	19796
3400	1·17	29303	5225	0·021	19133
3450	0·980	28977			

[1]) DORGELO, H. B., Diss. Utrecht 1924.

Es zeigte sich, daß die Absorption des F_2O_2 kontinuierlich ist, bei etwa 5900 Å beginnt und in leicht gewellter Kurve zum Ultraviolett hin sehr stark ansteigt (siehe Fig. 2a und b). Das Maximum der Absorption ist bei 2200 Å noch nicht erreicht. Zwischen 6000 und 10000 Å konnten wir bei Drucken bis zu 450 mm und einer Schichtdicke von 15 cm keine Absorption feststellen.

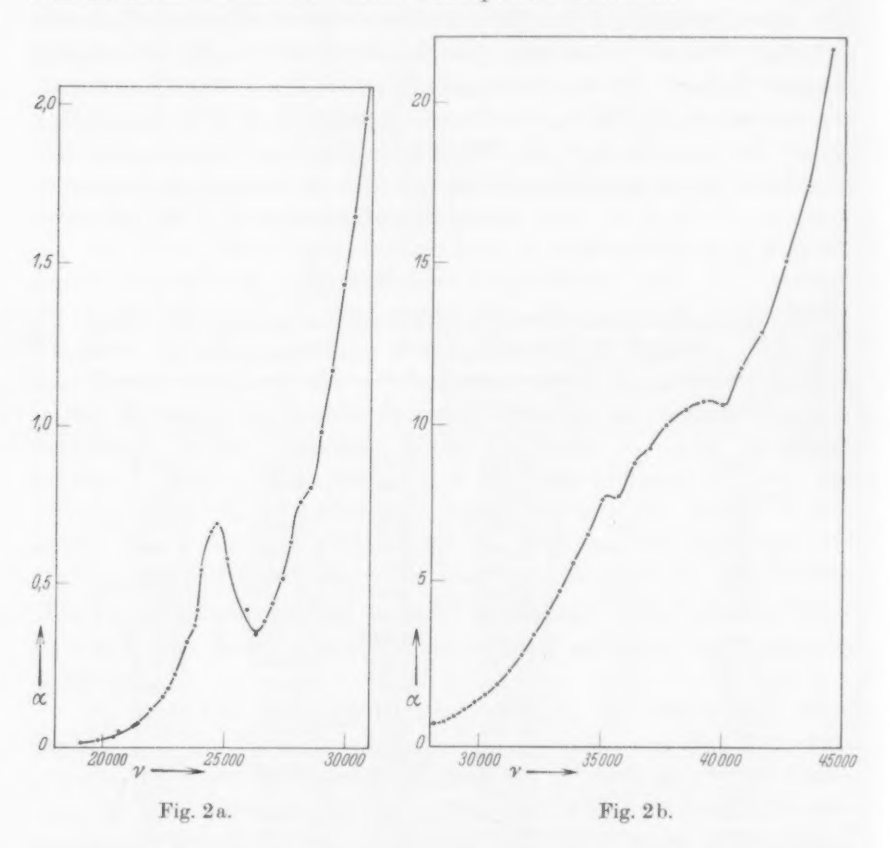


Fig. 2a. Fig. 2b.

Der Form des Spektrums entsprechend ist nach Lichtabsorption eine Dissoziation des F_2O_2-Moleküls eingetreten. Denkbar ist ein Zerfall in zwei FO-Moleküle oder in ein F_2- und ein O_2-Molekül. Da, wie in der voranstehenden Arbeit gezeigt ist, FO nicht existenzfähig ist, so müßte es, falls es primär entstünde, in schneller Reaktion zu Fluor und Sauerstoff zerfallen. Solange jedoch keine weiteren Daten über den Bildungsmechanismus und die Struktur des F_2O_2

vorliegen, läßt die Form des Absorptionsspektrums keine sicheren Schlüsse über die Art des Zerfalls und den Bau des F_2O_2-Moleküls zu.

Aus dem Beginn der Absorption errechnet sich eine maximale Dissoziationsenergie von 48 kcal/Mol.

Die in der obigen Tabelle für den Extinktionskoeffizienten α angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Aufnahmen. Die Messungen sind unter sich zwischen $\nu = 45000\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\nu = 26000\ \mathrm{cm}^{-1}$ auf etwa $\pm 5\%$ genau. Zwischen $\nu = 26000\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\nu = 19000\ \mathrm{cm}^{-1}$ sind Abweichungen von etwa $\pm 0{\cdot}01$ möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns in großzügiger Weise durch Überlassung von Apparaten unterstützt hat, sind wir zu Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Über die gegenseitige optische Beeinflussung von Farbträgern im Molekül.

Von

Walter Aumüller, Hans Fromherz und **Corneille O. Strother.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 37.)

Unter Verwertung früherer Messungen ließen sich an Hand von Lichtabsorptionsmessungen an aliphatischen Dibromiden und Dijodiden in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand der Halogene, folgende Regeln ableiten:

1. Die Absorption einfacher Chromophore ist additiv, so lange dieselben noch mindestens durch eine CH_2-Gruppe getrennt sind.

2. Sobald zwei Chromophore unmittelbar benachbart sind, tritt eine eindeutige gegenseitige Beeinflussung und Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen (Farbvertiefung) ein.

3. Diese Beeinflussung und Absorptionsverschiebung wird noch verstärkt, wenn die den Chromophoren benachbarten *H*-Atome durch irgendwelche Alkylgruppen ersetzt sind; auf die Natur des Alkyls kommt es hierbei nicht merklich an.

4. Die Effekte sind die gleichen, ob es sich um Chromophore mit Doppelbindungen ($>C=C<$ $>C=O$, $CO \cdot OH$) oder ohne solche (*Br*, *J*) handelt; für die gegenseitige Beeinflussung ist also keineswegs die etwaige Fähigkeit der Chromophore maßgebend, eine konjugierte Doppelbindung einzugehen; vielmehr sind spezifische Eigenschaften der Chromophore (z. B. Polarisation und Polarisierbarkeit) hierfür ausschlaggebend.

1. Einleitung.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß zwei reaktionsfähige Gruppen im Molekül sich gegenseitig um so mehr beeinflussen, je näher benachbart sie liegen. Bekannte Beispiele sind die Kombinationen von Kohlenstoffdoppelbindungen, Carbonylgruppen und Carboxylgruppen. Sobald derartige Gruppen in einer Verbindung unmittelbar benachbart oder, wie man sagt, konjugiert sind, hat die Verbindung eindeutig andere Eigenschaften, als wenn die Gruppen nicht in Konjugation stehen.

Mit Veränderungen chemischer Eigenschaften geht nun erfahrungsgemäß auch stets eine entsprechende Veränderung in der Lichtabsorption der Verbindungen einher; dementsprechend hat man gefunden, daß die Lichtabsorption von konjugierten Kombinationen von *CC*-Doppelbindungen, Carbonylgruppen und Carboxylgruppen sich nicht etwa additiv aus der Absorption der einzelnen Farbträger

zusammensetzt. Das ist nur dann der Fall, wenn die Gruppen nicht konjugiert sind. Konjugation bewirkt eine deutliche Verstärkung der Lichtabsorption in der Weise, daß erstens die Absorptionsbande als solche nach längeren Wellen rückt, und daß zweitens oft das Absorptionsmaximum der Absorptionsbande wächst, was ebenfalls eine Ausdehnung der Absorption nach längeren Wellen (Farbvertiefung) im Gefolge hat (vgl. V. HENRI[1])).

In der nachstehenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der Verschiebungen der Absorption nach längeren Wellen für die konjugierte Kombination der angegebenen Chromophore gegeben; sie fußt auf entsprechenden Messungen von V. HENRI[1]), G. SCHEIBE[2]) und H. LEY[3]); die Zahlenwerte in der Literatur[4]) schwanken etwas, größtenteils deswegen, weil in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen wurde; für unsere Zusammenstellung ist dies aber unwesentlich, da es nur auf die Größenordnung ankommt.

Tabelle 1.

	Farbträger	λ_{max} in mμ	Konjugation	λ_{max} in mμ	$\Delta\lambda$ in mμ
1			$O=C-C=O$	286	15
2	$>C=O$	271	$O=C-C=C<$	314	43
3			$O=C-CO\cdot OH$	331	60
4	$-CO\cdot OH$	208	$HO\cdot OC-CO\cdot OH$	250	42
5			$HO\cdot OC-C=C<$	241	33
6	$>C=C<$	etwa 185	$>C=C-C=C<$	220	35

Weiterhin folgt aus systematischer Untersuchung von K. L. WOLF[5]) und von W. HEROLD[6]) als weitere Gesetzmäßigkeit, daß der Ersatz

[1]) HENRI, V., Études de Photochimie. Paris 1919. [2]) SCHEIBE, G., RÖSSLER, G. und BACKENKÖHLER, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 586. SCHEIBE, G. und PUMMERER, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 2163. [3]) LEY, H. und ARENDS, B., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 177. [4]) Die neusten Messungen der $>C=C-C=C<$-Gruppe stammen von R. W. HAUSSER, R. KUHN und Mitarbeitern, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 363—54, der $>C=C-CO$-Gruppe von W. MENSCHICK, I. H. PAGE und K. BOSSERT, Ann. Physik **495** (1932) und von H. MOHLER, Helv. Chim. Acta **20** (1937) 289. [5]) WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **2** (1927) 39. [6]) HEROLD, W., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 265.

eines H-Atoms in der Nachbarschaft des CO-Farbträgers durch eine Alkylgruppe die Lichtabsorption merklich nach längeren Wellen verschiebt.

2. Problemstellung.

Die in der obigen Tabelle veranschaulichte diskontinuierliche Änderung in der Lichtabsorption der $C=C$-, CO- und $CO \cdot OH$-Gruppen, wenn sie in konjugierte Nachbarstellung zu liegen kommen, wurde im allgemeinen durch die Eigenschaften der Doppelbindungen erklärt, sich im Sinne der THIELEschen Partialvalenzvorstellungen gegenseitig abzusättigen.

Wir stellten uns nun die Frage, ob diese diskontinuierliche Änderung der Absorption (Abweichen von der Additivität) wirklich eine Folge der Konjugation von Chromophoren mit einer Doppelbindung, also für solche Chromophoren spezifisch ist, oder ob auch andere Chromophore ohne Doppelbindungen ähnliche Erscheinungen aufweisen, ob diese also vielmehr einfache Induktionswirkungen durch Annäherung der Chromophore darstellen.

Zur Prüfung dieser Frage sind offenbar als Chromophore in Paraffinen substituierte Halogene, insbesondere Brom und Jod geeignet: Sie absorbieren im gleichen Spektralgebiet wie die obenerwähnten Chromophore und lassen sich in beliebigen gegenseitigen Abstand in Paraffinketten einführen. Daher untersuchten wir systematisch die Lichtabsorption einer ganzen Reihe aliphatischen Dibromide und Dijodide in Abhängigkeit vom Abstand der Halogene im Molekül.

3. Meßmethode und Herstellung der Verbindungen.

Die Meßmethode entspricht der in früheren Arbeiten[1]) angegebenen. Die Verbindungen wurden durchweg in Heptan gelöst. Der Extinktionskoeffizient k ist definiert durch das BEER-LAMBERTsche Gesetz in der Form $J/J_0 = 10^{-kcd}$; c = Konzentration ist Mol/Liter; d = Schichtdicke in cm. In den Figuren wurde als Ordinate $\log {}^{10}k$ und als Abszisse die Wellenlänge in mμ aufgetragen. Die verschiedenen untersuchten Verbindungen wurden nach geeigneten, im Beilstein angegebenen Beschreibungen hergestellt[2]). Die festen Sub-

[1]) Vgl. z. B.: FROMHERZ, H., Z. physik. Chem. (B) 1 (1928) 301. [2]) Für Beratung und Unterstützung bei der Herstellung der Präparate sind wir Herrn Dr. G. HESSE zu großem Dank verpflichtet.

stanzen wurden mehrmals sorgfältig umkristallisiert, oder sublimiert, die Flüssigkeiten fraktioniert und die Siedepunkte bzw. Schmelzpunkte kontrolliert oder Mikroanalysen ausgeführt. Die Jodverbindungen wurden vor Herstellung der Versuchslösungen mit Bisulfitlösung zur Entfernung der letzten Spuren von Jod behandelt und ebenso wie die Versuchslösungen im Dunkeln aufbewahrt. Fehler durch Ausscheidung von Jod bei der Belichtung in der Absorptionsapparatur wurden durch mehrfache Erneuerung der Meßlösungen vermieden.

4. Lichtabsorptionsmessungen an aliphatischen Dibromiden und Dijodiden.

In Fig. 1 sind die Lichtabsorptionskurven einer ganzen Reihe von Dibromiden aufgetragen. Man sieht daraus, daß, wenn die Halogene weit voneinander entfernt sind, z. B. im endständigen 1,5-Dibrompentan (Kurve 2), die Absorption gerade doppelt so stark ist, wie diejenige eines Monobromalkyls (Propylbromid, Kurve 1). Die Absorptionskurve 2 in Fig. 1 liegt nämlich gerade um 0·30 Einheiten höher als die Kurve 1 bei gleicher spektraler Lage des Maximum (207·8 mμ), also um den Logarithmus von 2. Da als Ordinate der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten aufgetragen ist (vgl. Abschnitt 3), so bedeutet das ein Verhältnis der Absorption von 2:1; d. h. es besteht hier eine vollkommene Additivität der Lichtabsorption der Bromchromophore im endständigen 1,5-Dibrompentan. Diese

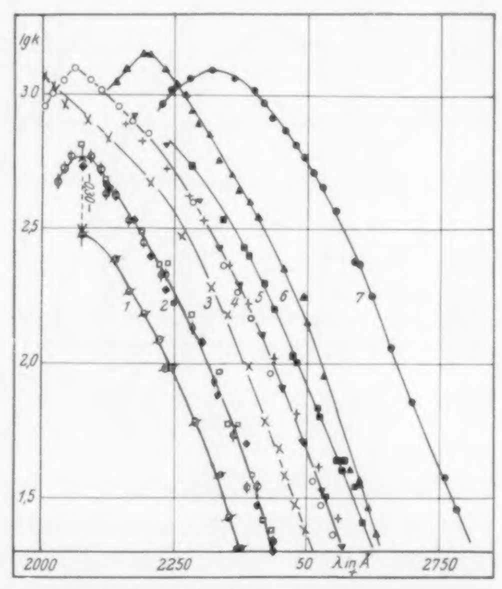


Fig. 1. Alkylbromide. Kurve 1: C_3H_7Br. Kurve 2: ⏀ $CH_2Br \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2Br$; □ $CH_2Br \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2Br$; ◆ $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Kurve 3: × $CH_2Br \cdot CH_2Br$. Kurve 4: ○ $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$; + $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$; ▼ $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Kurve 5: ■ $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Kurve 6: ▲ $H \cdot CBr_2 \cdot H$. Kurve 7: ● $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot C(CH_3)_3$.

Lichtabsorption bleibt konstant und damit die Additivität erhalten, wenn man die Bromatome dadurch näher aneinander bringt, daß man vom 1,5-Dibrompentan zum 1,4-Dibrombutan und weiter zum 1,3-Dibrompropan übergeht; vgl. die entsprechenden Meßpunkte in Fig. 1, Kurve 2. Es ist also auch hier noch keine gegenseitige Beeinflussung der Bromchromophore zu merken.

Sobald man nun aber zum 1,2-Dibromäthan übergeht, also die beiden Bromatome an benachbarte C-Atome bringt, tritt eine

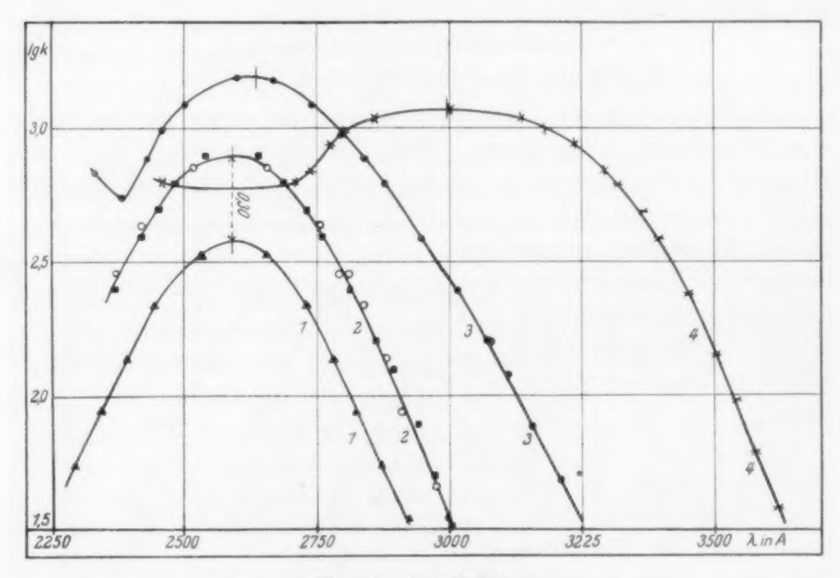


Fig. 2. Alkyljodide.
Kurve 1: ▲ C_2H_5J. Kurve 2: ■ $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2J$; ○ $CH_2J \cdot (CH_2)_5CH_2J$.
Kurve 3: ● $CH_2J \cdot CH_2J$. Kurve 4: × $H \cdot CJ_2 \cdot H$.

Verstärkung der Absorption ein (vgl. Fig. 1, Kurve 3); dieser Effekt wird noch ausgeprägter, wenn die beiden Bromatome am gleichen Kohlenstoffatom sitzen, also z. B. beim Methylenbromid (Fig. 1, Kurve 6), wo zur Extinktionserhöhung noch eine beträchtliche Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen kommt.

Weiterhin sieht man, daß man eine Verschiebung der Lichtabsorption nach längeren Wellen erhält, wenn man der Reihe nach die H-Atome in der unmittelbaren Nachbarschaft eines Chromophors durch ein Alkyl ersetzt; vgl. den Übergang von 1,2-Dibromäthan (Fig. 1, Kurve 3) in $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (Fig. 1, Kurve 4); hierbei

kommt es anscheinend auf die Natur des Alkyls nicht an, da die Absorption von $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ und von $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (vgl. die entsprechenden Punkte in Fig. 1, Kurve 4) mit der Absorption von $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ zusammenfällt. Dagegen ergibt der Ersatz eines weiteren H-Atoms in der unmittelbaren Nachbarschaft des Chromophors durch Alkyl im Falle von $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ (Fig. 1, Kurve 5) eine erneute Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen. Das gleiche gilt beim Übergang von $H \cdot CBr_2 \cdot H$ (Fig. 1, Kurve 6) zu $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot C(CH_3)_3$ (Fig. 1, Kurve 7), wo die beiden H-Atome durch Alkyle ersetzt sind.

Alle diese Effekte sind mit derselben Regelmäßigkeit, aber noch ausgeprägter bei den entsprechenden Dijodiden in Fig. 2 zu erkennen. Auch hier ist Additivität in der Lichtabsorption vorhanden, solange die Jod-Chromophore noch durch ein CH_2-Glied voneinander getrennt sind. Die Absorption von Äthyljodid (Fig. 2, Kurve 1) einerseits und von 1,5-Dijodpentan und 1,3-Dijodpropan andererseits (Fig. 2, Kurve 2) verhalten sich wie 1:2 ($\Delta \log k = 0{\cdot}30$). Weitere Näherung der Jodatome im Dijodäthan (Fig. 2, Kurve 3) und Methylenjodid (Fig. 2, Kurve 4) zieht Verstärkung der Absorption durch Erhöhung der Absorption und Verschiebung nach längeren Wellen nach sich.

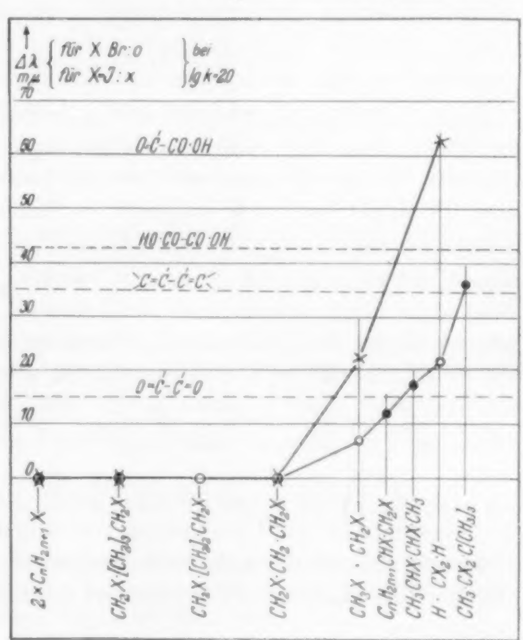


Fig. 3. Abweichungen von der Additivität ($\Delta\lambda$) bei $\log k = 2$. Die Punkte ○ und ● gelten für $X = Br$. Die Punkte × gelten für $X = J$.

In Fig. 3 sind die Verschiebungen $\Delta\lambda$ nach längeren Wellen von der Grenzlage der Additivität für die Bromide und die Jodide, und zwar bei $\log k = 2$, zusammengestellt; zum Vergleich sind die bei den Chromophoren mit Doppelbindungen in Konjugation auftretenden

Verschiebungen miteingezeichnet. Man sieht, daß die Verschiebungen durchaus von der gleichen Größenordnung sind.

5. Schlußfolgerungen.

Aus diesen Messungen geht hervor, daß hinsichtlich ihres optischen Verhaltens kein Unterschied zwischen Chromophoren mit konjugierten Doppelbindungen und solchen ohne Konjugation besteht. Vielmehr gilt unterschiedslos für einfache Chromophore die Regel, daß die Lichtabsorption zweier Chromophore im Molekül praktisch additiv ist, solange die Chromophore noch durch eine CH_2-Gruppe voneinander getrennt sind. Sobald sie aber unmittelbar benachbart sind, tritt eine eindeutige gegenseitige Beeinflussung ein, die sich in einer Verstärkung der Lichtabsorption durch Erhöhung und Verschiebung nach längeren Wellen äußert. Diese wird noch weiter verstärkt, wenn die den Chromophoren benachbarten H-Atome durch irgendwelche Alkyle besetzt werden. Auf die Natur der Alkyle kommt es dabei anscheinend nicht wesentlich an. Für den Grad der gegenseitigen Beeinflussung der Chromophore müssen vielmehr spezifische Eigenschaften der Chromophore, wie Polarisation und Polarisierbarkeit[1]), aber keineswegs die Fähigkeit, konjugierte Doppelbindungen einzugehen, ausschlaggebend sein.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten und der I.G.Farbenindustrie, Abteilung Agfa, insbesondere Herrn Prof. Dr. J. Eggert für die Überlassung wertvollen photographischen Plattenmaterials zu danken.

Dem einen von uns (W. Aumüller) wurde die Beteiligung an dieser Arbeit durch ein Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem anderen (C. O. Strother) durch eine International Exchange Fellowship des Williams College (USA) ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank ausdrücken möchten.

---

[1]) Was die Frage anbelangt, wie durch Ersatz von H durch CH_3 und durch Dipolinduktion die maßgebenden Elektronenoktetts der Chromophore gelockert werden und damit die Verschiebungen der Absorption nach längeren Wellen bedingt wird, so sei auf die Ausführungen von K. L. Wolf (Z. physik. Chem. (B) **2** (1927) 39) und von M. Pestemer (Z. angew. Ch. **50** (1937) 343) hingewiesen.

Die Absorption von Lösungen anorganischer Farbsalze im nahen Ultrarot.

Von

Th. Dreisch und **W. Trommer.**

(Aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 37.)

Die Absorption einer Anzahl Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Ammoniumsalze im kurzwelligen Ultrarot wird untersucht mit folgenden Ergebnissen:

1. Die Absorptionsmaxima des reinen Wassers bei 0·98 und 1·46 μ wurden in je zwei Maxima bei 0·98 und 1·01, sowie 1·445 und 1·468 μ aufgespalten.

2. Es wurde nachgewiesen, daß einige Nickelsalze in wäßriger Lösung eine qualitativ und quantitativ gleiche Absorption haben. Das Gleiche zeigen einige Kobaltsalze in wäßriger Lösung. Für Kupfersalze gilt das aber nur mit Ausnahme des Acetats.

3. Beim Übergang vom Aquo- zum Amminkomplex wurde für Kupfer eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 1930 cm^{-1} zu kürzeren Wellen und eine Verdoppelung der Intensität gefunden. Bei einem Nickelamminkomplexsalz tritt eine Verschiebung um 2030 cm^{-1} gegen die Aquosalze auf und eine Vervierfachung der Intensität.

4. Es wurde festgestellt, daß die wäßrige und alkoholische Lösung des Ammoniumtetrarhodanatokobaltoats im Ultraroten bei 1·23 μ und im Sichtbaren bei 0·615 μ absorbiert.

5. Es wurde gezeigt, daß die Lösungen von drei Co_4^{II}-Halogeniden in den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren neben der Absorption im Roten von 0·6 bis 0·85 μ auch im Ultraroten Banden von 1·5 bis 2·5 μ haben.

6. Diese Kobalthalogenidspektren zeigen in Lage, Intensität und Aufspaltung einen deutlichen Einfluß der Natur des Halogens.

7. Bei acht Komplexsalzen des dreiwertigen Kobalt ließ sich keine ultrarote Absorption nachweisen.

8. Für das Ammoniumradikal wurden zwei neue Banden bei 1·8 und 2·15 μ gefunden.

Die anorganischen Farbsalze eines und desselben Metallatoms zeigen nach Untersuchungen früherer Autoren (vgl. Dreisch[1]) und Landolt-Börnstein[2]), dort ältere Literatur) im Ultraroten eine auffallend gleichartige Absorption. Ausnahmen von dieser Regel waren der Anlaß, einmal nachzuprüfen, in welcher Weise die Anwesenheit

[1]) Dreisch, Th., Z. Physik **40** (1927) 714. [2]) Landolt-Börnstein, III. Erg.-Bd. 5. Aufl. Tabelle 164 A.

eines bestimmten Metalls bzw. die chemische Struktur von Einfluß auf das Absorptionsspektrum sind.

Die Untersuchung erstreckte sich auf Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalze. Das Hauptaugenmerk dabei richtete sich einmal auf den Einfluß der Bindung (Aquo- und andere Komplexsalze) und dann auf den Unterschied der Wertigkeit des betreffenden Metallatoms.

Bei den Untersuchungen wurde das im hiesigen Institut gebaute Prismenspiegelspektrometer[1]) mit Glasprisma benutzt. Die Schichtdicken der untersuchten Lösungen waren je nach der Durchlässigkeit des Lösungsmittels bzw. der gelösten Substanz 0·33 bis 10 mm. Zum Berechnen der Absorption diente die Gleichung:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot d}.$$

Im allgemeinen lag auf einer Spaltbreite ein Meßpunkt, in Gebieten der Hauptabsorption oder eines Bandenkopfes dagegen 2 bis 4.

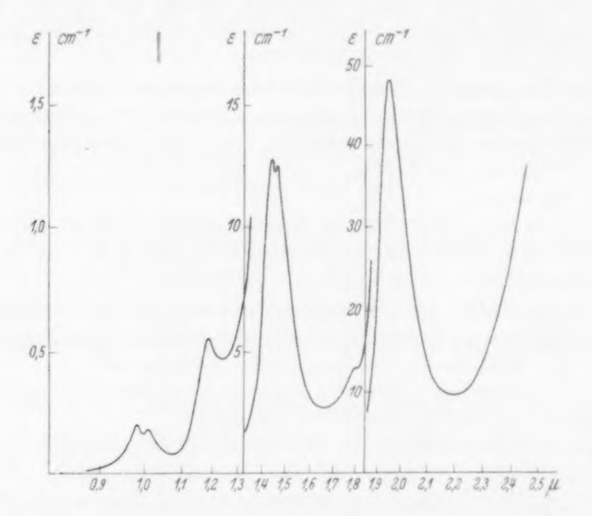


Fig. 1. Die Absorption von reinem Wasser im nahen Ultrarot.

Zur Kontrolle der Justierung wurde monatlich einmal die Absorption von Wasser und Benzol aufgenommen, da ihre ultraroten Absorptionsspektren durch zahlreiche Messungen am besten bekannt sind. Die Absorptionskurve des Wassers in Fig. 1 stellt das Mittel aus 15 Einzelmessungen dar, die im Verlauf von 15 Monaten durch-

[1]) Buss, G., Z. Physik **82** (1933) 445. Schiller, A., Diss., Bonn 1934. Z. Physik **105** (1937) 175.

geführt wurden. Dabei zeigte sich, daß die Wasserbanden bei 0·98 und 1·46 μ sich in je zwei Banden bei 0·98 und 1·01 μ sowie 1·445 und 1·468 μ aufspalten. Die spektrale Spaltbreite ist in der Gegend um 1 μ 48·5 Å, bei 1·45 μ ist sie 80·5 Å. Auf einer Spaltbreite liegen zwei Meßpunkte.

Auch bei den anderen Wasserbanden gibt es Anzeichen für eine Aufspaltung, deren Nachweis aber bis jetzt noch nicht einwandfrei durchgeführt werden konnte.

Ähnliche Aufspaltungen findet ELLIS[1]) im Kristallwasser des Selenits (Gips) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Den Kristallwasserbanden bei 0·98 und 1·02 μ entsprechen in der vorliegenden Untersuchung die Banden des reinen Wassers bei 0·98 und 1·01 μ sehr gut. Dagegen liegen die Dubletten der Bande bei 1·46 μ für reines Wasser bei 1·445 und 1·468 μ, während ELLIS sie für das Kristallwasser bei 1·45 und 1·50 μ findet. In Tabelle 1 ist ein Vergleich der Wellenlängen und Extinktionswerte des Wassers mit den von früheren Autoren gefundenen Werten gegeben.

Tabelle 1. Wellenlängen und Extinktionswerte der Absorptionsmaxima von reinem Wasser im nahen Ultrarot.

	ASCHKINASS[2])	COLLINS[3])	DREISCH[4])	SUHRMANN und BREYER[5])	ELLIS[1])	Verfasser
μ	1·00	0·97	0·995	0·98	0·98; 1·02	0·98; 1·01
ε	0·181	0·195	0·200	0·187	—	0·195; 0·175
μ	1·25	1·20	1·21	1·20	1·17; 1·20	1·18
ε	0·530	0·530	0·564	0·524	—	0·550
μ	1·50	1·44	1·475	1·453	1·45; 1·50	1·445; 1·468
ε	16·7	12·800	13·30	12·50	—	12·75; 12·50
μ	1·94	196	1·97	1·957	1·95; 1·99	1·95
ε	53·6	44·70	45·20	47·00	—	48·00

Absorptionsmessungen an Lösungen anorganischer Salze.

1. Kupfersalze.

Die Konzentration der untersuchten Aquosalze ist 0·1 mol. Kupferchlorid $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ zeigt in wäßriger Lösung das Maximum bei 0·820 μ (Fig. 2, I).

[1]) ELLIS, J. W., Physic. Rev. **38** (1931) 693. [2]) ASCHKINASS, E., Wied. Ann. **55** (1895) 401. [3]) COLLINS, J. R., Physic. Rev. **20** (1922) 496; **26** (1925) 771. [4]) DREISCH, TH., Z. Physik **30** (1924) 200. [5]) SUHRMANN, R. und BREYER, F., Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17.

Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ hat ein Maximum bei 0·813 μ, wie Fig. 3, I zeigt. Das Maximum einer Kupferacetatlösung

$$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$$

in 20%iger Essigsäure liegt nach Fig. 4, I bei 0·815 μ. Zum Vergleich ist in Fig. 4 die Absorptionskurve von Kupferchlorid in entsprechender Konzentration als Kurve II nach Fig. 2, I eingezeichnet. Die Lage der Maxima bei Kupferchlorid und -acetat unterscheidet sich also kaum.

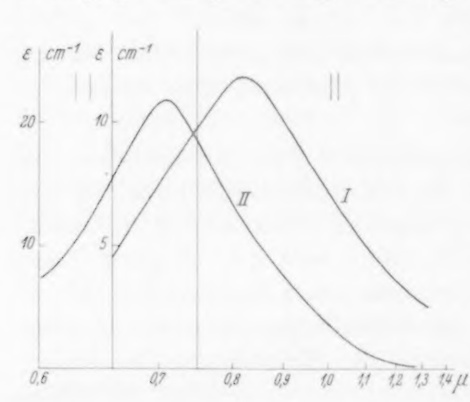


Fig. 2. Die Ultrarotabsorption von Kupferchlorid (Kurve I) und Kupferammonchlorid (Kurve II) [1].

Dagegen haben Kupferammonchlorid $[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ nach Fig. 2, II und Kupferammonsulfat in Fig. 3, II in 3·5%igem Ammoniak bei einer Konzentration von 0·05 mol. das Maximum bei 0·706 μ.

Eine feinere Struktur der Absorptionsbanden dieser Kupfersalze ließ sich mit den vorhandenen Mitteln nicht nachweisen.

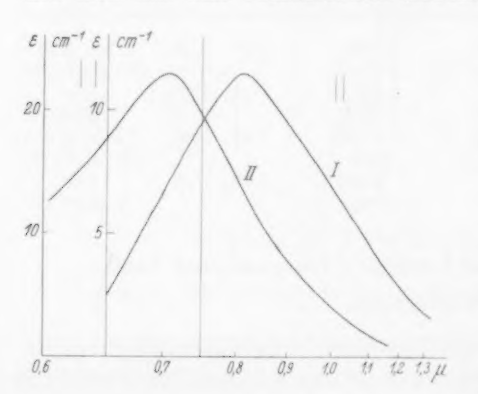


Fig. 3. Die Ultrarotabsorption von Kupfersulfat (Kurve I) und Kupferammonsulfat (Kurve II) [1].

Die Absorptionsstärke von Kupferchlorid und -sulfat ist gleich groß. Dagegen absorbiert eine Kupferacetatlösung derselben Konzentration und Schichtdicke etwa doppelt so stark. Auch HOUSTON [2]) fand bei Kupferacetat eine Ausnahme gegenüber den anderen Kupfersalzen. In einem größeren Zusammenhang ist diese Frage von LEY [3]) behandelt worden.

[1]) In Fig. 2, 3 und 5 gehört der linke Maßstab zu Kurve II.

[2]) HOUSTON, R. A., Proc. Roy. Soc. Edinb. **33** (1912) 147. Physik. Z. **14** (1913) 424.

[3]) LEY, H., Handbuch der Physik, Bd. XXI. S. 48ff.

Geht man durch Einbau von vier NH_3-Gruppen vom Aquosalz des Kupfers zum entsprechenden Amminsalz gleicher Konzentration, Schichtdicke und Wertigkeit des Metallatoms über, so ergibt sich nach den hier untersuchten Lösungen mit Ausnahme von Kupferacetat:

1. Die Absorptionsintensität ist bei den Lösungen der Kupferamminkomplexsalze doppelt so groß wie bei denen der Aquokomplexsalze.

2. Das Absorptionsmaximum der Amminsalze ist gegenüber dem der Aquosalze um 0·110 μ (1930 cm^{-1}) nach kürzeren Wellen verschoben.

3. Die Form sämtlicher Kupfersalzbanden ist in jedem Fall die gleiche.

Das zeigt, daß man es bei den Aquo- und auch bei den Amminkomplexsalzen des Kupfers mit der gleichen Bande zu tun hat und nicht mit verschiedenen wie etwa bei roten und blauen Lösungen von Kobaltsalzen. Darauf weisen auch schon FRENCH und LOWRY[1]) hin.

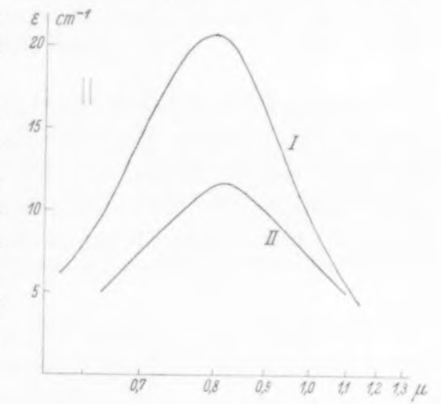


Fig. 4. Die Ultrarotabsorption von Kupferacetat (Kurve I) im Vergleich zu der von Kupferchlorid (Kurve II).

Die Verschiebung des ganzen Absorptionsspektrums äußert sich in einer Farbänderung von Blau nach Violett.

DREISCH[2]) findet die Maxima von Kupferchlorid und Kupfersulfat bei 0·82 μ; COBLENTZ[3]) erhält bei einigen Kupfersalzen Maxima zwischen 0·8 und 0·9 μ. FRENCH und LOWRY[1]) geben das Maximum von Kupferammonsulfat bei 0·6 μ an. Weitere Angaben finden sich in dem schon erwähnten Handbuchartikel von H. LEY[4]).

2. Nickelsalze.

In 0·25 mol. wäßriger Lösung zeigt Nickelchlorid $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$-Banden bei 0·718 und 1·170 μ (Fig. 5, I).

---

[1]) FRENCH, H. S. und LOWRY, T. M., Proc. Roy. Soc. London (A) **106** (1924) 489. [2]) MECKE, R. und LEY, H., Z. physik. Chem. (A) **111** (1924) 385. [3]) COBLENTZ, W. W., Bull. Bur. Stand. **7** (1911) 658. [4]) LEY, H., Handbuch der Physik, Bd. XXI. S. 48ff.

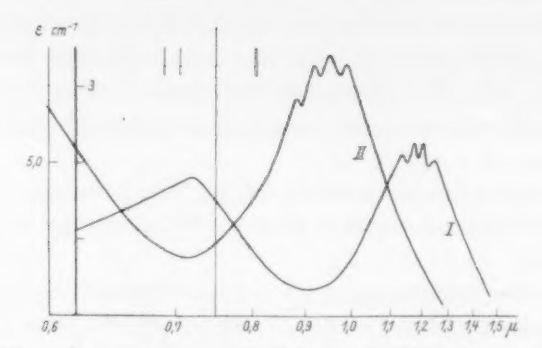


Fig. 5. Die Ultrarotabsorption von Nickelchlorid (Kurve I) und Nickelammonchlorid (Kurve II)[1].

Nickelsulfat $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ hat Banden bei 0·715 und 1·170 μ (Fig. 6); Nickelnitrat $Ni(HO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ bei 0·710 und 1·170 μ (Fig. 7). Zwischen beiden Banden liegt ein Gebiet großer Durchlässigkeit mit dem Maximum bei 0·9 μ. Die Farbe dieser Lösungen ist grün. Eine 0·1 mol. blauviolette Nickelammonchloridlösung $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ in

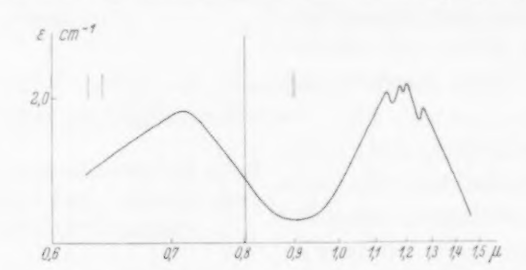


Fig. 6. Die Ultrarotabsorption von Nickelsulfat.

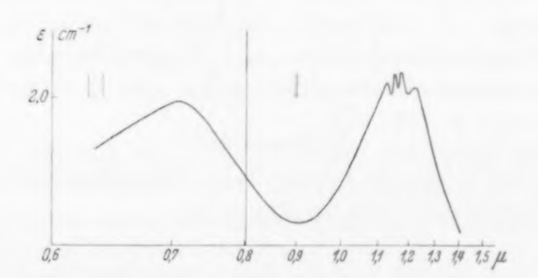


Fig. 7. Die Ultrarotabsorption von Nickelnitrat.

[1]) In Fig. 2, 3 und 5 gehört der linke Maßstab zu Kurve II.

5%igem Ammoniak zeigt eine Bande bei 0·940 μ (Fig. 5, II). Sie entspricht der Bande der übrigen Nickelsalze bei 1·170 μ.

Die hier untersuchten Nickelsalze zeigen eine feinere Struktur der bei 1·170 bzw. 0·940 μ liegenden Banden. Und zwar gelang es, vier Banden nachzuweisen, deren Lage die nachstehende Tabelle 2 angibt.

Tabelle 2. Absorptionsmaxima einiger Nickelsalze im nahen Ultrarot.

$[Ni(OH_2)_6]Cl_2$		$[Ni(OH_2)_6]SO_4$		$[Ni(OH_2)_6](NO_3)_2$		$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	
μ	ν	μ	ν	μ	ν	μ	ν
1·125	8880	1·132	8825	1·125	8888	0·878	11400
1·162	8600	1·180	8475	1·150	8700	0·912	10970
1·190	8400	1·202	8320	1·172	8525	0·942	10630
1·233	8110	1·268	7890	1·218	8220	0·978	10230

Geht man durch Einbau von sechs NH_3-Gruppen vom Aquo- zum entsprechenden Amminkomplexsalz des Nickels (vgl. Fig. 5) über, so zeigen die Lösungen der Nickelsalze in bezug auf ihre ultrarote Absorption unter den bei den Kupfersalzen angegebenen Bedingungen folgendes:

1. Die Absorptionsintensität des Amminsalzes ist viermal so groß wie die der Aquosalze.

2. Das Absorptionsmaximum der Lösung von Nickelammonchlorid ist gegenüber dem der Aquosalze um 0·230 μ oder 2030 cm^{-1} nach kleineren Wellenlängen verschoben.

3. Die Form der Bande des Amminsalzes unterscheidet sich nicht von der bei den Aquosalzen gefundenen Form.

Das zeigt auch hier, ähnlich wie bei den Lösungen der Kupfersalze, daß die gleiche Bande vorliegt.

Beim Übergang vom Nickelaquokomplexsalz mit grüner Lösungsfarbe zum entsprechenden Nickelamminkomplex durch Einbau von sechs NH_3-Gruppen geht die Lösungsfarbe zum Blauviolett über. Das ist die Auswirkung der oben bei den Kupfersalzen erwähnten Verschiebung des ganzen Absorptionsspektrums zu kurzen Wellen. Es ist anzunehmen, daß durch diese Verschiebung die Bande bei 0·718 μ in das Sichtbare rückt. Messungen mit einem BRACEschen Spektralphotometer ergaben ein Maximum bei 5680 Å und eine Verschiebung der Bande gegen das Chlorid von 3680 cm^{-1}. Bei einer Lösung von Nickelammonbromid finden SAMUEL, KHAN und AHMAD[1]) ein Absorptionsmaximum bei 5750 Å.

[1]) SAMUEL, R., KHAN und AHMAD, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 431.

Für Nickelchlorid mißt DREISCH[1]) Banden bei 0·72 und 1·2 μ. COBLENTZ[2]) gibt die Maxima einiger Nickelsalze bei 0·7 und JONES und GUY[3]) bei 0·67 μ an. HOUSTON[4]) mißt die Maxima verschiedener Nickelsalze bei 0·69 und 1·21 μ, darunter ist auch Nickelacetat. Dabei zeigt sich, daß Nickelacetat keine Ausnahme gegenüber den anderen Nickelsalzen darstellt, etwa wie Kupferacetat.

Vergleicht man die hier gemessenen Aquokomplexe von Kupfer und Nickel miteinander, dann stellt sich heraus, daß die wäßrigen Cu_4^{II}-Salzlösungen etwa fünfmal so stark absorbieren wie die entsprechenden wäßrigen Ni_6^{II}-Salzlösungen. Auch die untersuchten Cu_4^{II}-Amminkomplexsalze absorbieren in Lösung immer noch 2·5 mal so stark wie ein Ni_6^{II}-Amminkomplexsalz.

3. Kobaltsalze.

a) Lösungen von Komplexsalzen des zweiwertigen Kobalt.

α) Das Kobaltatom als Zentralatom des Kations.

Die Konzentration der drei im folgenden gemessenen roten Kobalthalogenlösungen ist 0·5 mol. Und zwar sind das Kobaltchlorid $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (Fig. 8, I); sodann Kobaltbromid $CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$ (Fig. 8, II) und Kobaltjodid $CoJ_2 \cdot 6\,H_2O$ (Fig. 8, III).

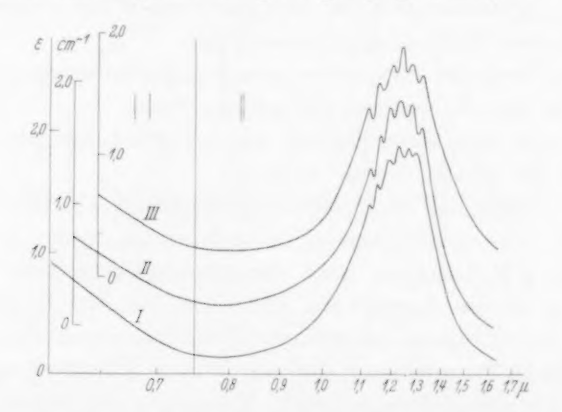


Fig. 8. Die Ultrarotabsorption wäßriger Kobalthalogenlösungen (Kurve I: Kobaltchlorid; Kurve II: Kobaltbromid; Kurve III: Kobaltjodid).

[1]) DREISCH, TH., Z. Physik **40** (1927) 714. [2]) COBLENTZ, W. W., Sci. Pap. Bur. Stand **1918**, Nr. 325. [3]) JONES, H. C. und GUY, J. S., Ann. Physik **43** (1914) 555. [4]) HOUSTON, R. A. und Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. Edinb. **31** (1910) 538.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kurven in eine Figur gezeichnet. Die Abszissen für Bromid und Jodid sind gegen das Chlorid um gleiche Beträge parallel verschoben. Die drei Kurven zeigen etwa von 0·610 μ ab zunehmende Durchlässigkeit, die bei 0·780 μ am größten ist. Von da an nimmt die Absorption zu und die Kurven zeigen übereinstimmend bei 1·23 μ eine Bande mit feinerer Struktur. Dabei ist der Extinktionskoeffizient der Banden gleich groß. In der folgenden Tabelle 3 sind die Absorptionsmaxima der wäßrigen Kobalthalogenidlösungen im Gebiet um 1·23 μ zusammengefaßt.

Tabelle 3. Absorptionsmaxima von wässrigen Kobalthalogenidlösungen im nahen Ultrarot.

$[Co(OH_2)_6]Cl_2$		$[Co(OH_2)_6]Br_2$		$[Co(OH_2)_6]J_2$	
μ	ν	μ	ν	μ	ν
1·125	8888	1·126	8870	1·123	8900
1·149	8700	1·158	8640	1·155	8660
1·190	8400	1·192	8390	1·206	8300
1·228	8150	1·230	8125	1·240	8070
1·266	7900	1·274	7850	1·277	7830
1·290	7750	1·315	7610	1·320	7575

Das Maximum einer wäßrigen Kobaltchloridlösung findet Dreisch[1]) bei 1·25 μ. Houston[2]) vermutet das Maximum bei 1·27 μ, bricht aber vorher seine Kurven ab. Coblentz[3]) mißt leider nicht gegen Wasser. Jones und Guy[4]) kommen nur bis 1·2 μ.

β) Das Kobaltatom als Zentralatom des Anions.

Es wurde hier die Absorption von Tetraacidokobaltokomplexen untersucht. Das sind Komplexe des zweiwertigen Kobalt, bei denen das Kobalt Zentralatom des Anions ist.

Wegen der starken strukturellen Unterschiede läßt sich die Ultrarotabsorption dieser Tetraacidokobaltokomplexe leider nicht derart mit der Absorption der obenerwähnten Hexaquokobaltokomplexe vergleichen, wie bei den Kupfer- und Nickelsalzen.

---

[1]) Dreisch, Th., Z. Physik **40** (1927) 714. [2]) Houston, R. A., Proc. Roy. Soc. Edinb. **33** (1912) 147. Houston, R. A., Physik. Z. **14** (1913) 424. Houston, R. A. und Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. Edinb. **31** (1910) 521. [3]) Coblentz, W. W., Sci. Pap. Bur. Stand. **1918**, Nr. 325. [4]) Jones, H. C. und Guy, J. S., Ann. Physik. **43** (1914) 555.

Die ultrarote Absorption des Kobaltammoniumrhodanid $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ zeigt Fig. 9, I und II in wäßriger und alkoholischer Lösung.

Das Salz mußte vom Verfasser dargestellt werden, da es im Handel nicht zu haben war. Die der Darstellung zugrunde liegende Formel ist:

$$CoCl_2 + 4\,NH_4SCN = (NH_4)_2[Co(SCN)_4] + 2\,NH_4Cl.$$

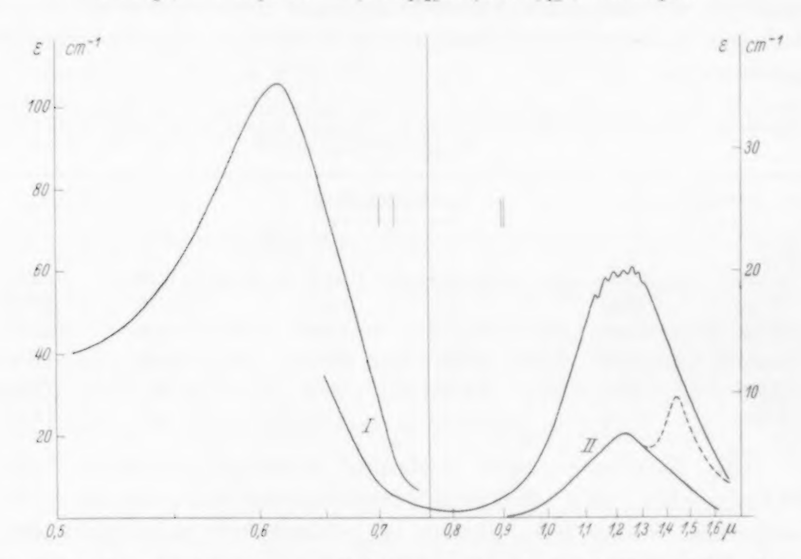


Fig. 9. Die Ultrarotabsorption von Kobaltammoniumrhodanid (Kurve I in wäßriger Lösung; Kurve II in alkoholischer Lösung; gestrichelter Teil Wasserbande). Für die Messungen mit dem Spektralphotometer gilt der linke Maßstab, sonst der rechte.

Bei der Darstellung waren die Mengen so berechnet, daß eine 0·5 mol. Kobaltammonrhodanidlösung entstand (Lösung 1). Nun ist Kobaltammonrhodanid in konzentrierter wäßriger wie auch alkoholischer Lösung blau; die erhaltene Lösung 1 hatte aber eine purpurne Farbe.

Da diese Lösung selbst auf ihre Absorption hin untersucht werden sollte, wurden der Lösung nochmals 50% der berechneten Menge Ammoniumrhodanid zugegeben, bis die Lösung nach Augenschein ein reines Blau zeigte (Lösung 2). Die alkoholische Lösung wurde dadurch erhalten, daß ein Teil der Lösung 2 mit Wasser auf das achtfache bis zu einem reinen Rot verdünnt und mit der gleichen

Menge Alkohol überschichtet wurde. Die alkoholische Lösung wurde deshalb hergestellt und untersucht, weil das Komplexsalz in Alkohol leichter löslich ist als das einfache und so eine schnelle Trennung beider Salze möglich war. Da mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, war zu hoffen, daß die alkoholische Lösung nur das blaue Komplexsalz in relativ großer Konzentration enthalten würde. Denn das Komplexsalz konnte sich ja bis zum Gleichgewicht aus der wässerigen Lösung immer nachbilden.

Die alkoholische Lösung 2a färbte sich tiefblau — die Absorptionskurve zeigt Fig. 9, II — war aber leider nicht vollkommen wasserfrei, wie das Auftreten der Wasserbande bei 1·46 μ beweist. Es ist angenommen, daß die Lösung 2a 25% Wasser enthält. Von der gemessenen Kurve II (gestrichelt) sind die Koeffizienten dieser Wasserbande abgezogen. So entstand die durchgezogene Kurve II, die im Aussehen der Kurve I entspricht. Daraus folgt, daß tatsächlich Kobaltammoniumrhodanid vorliegt.

Dem restlichen Teil der Lösung 2 wurde wiederum ein großer Überschuß NH_4SCN zugegeben — etwa das 3·5fache der berechneten Menge — und so die tiefblaue Lösung 3 erhalten, deren Ultrarotabsorption, Fig. 9, I wiedergibt.

Da Absorptionskurven von Kobaltammoniumrhodanid auch im Sichtbaren noch nicht vorlagen, wurden Messungen mit einem Brace-schen Spektralphotometer durchgeführt. Es zeigte sich ein Absorptionsmaximum bei 6150 Å.

Ebenso zeigen Übersichtsaufnahmen an Kobaltammonrhodanid aus dem Sichtbaren, die mit einem Quarzspektrographen ausgeführt wurden, folgendes: Die Lösung 1 hat eine breite Bande bei 5000 Å und ist oberhalb 5500 sowie unterhalb 4500 Å durchlässig. In Lösung 3 ist die Bande bei 5000 Å nur mehr sehr schwach angedeutet; dafür beginnt oberhalb 5000 Å ein Gebiet starker Absorption. Die alkoholische Lösung 2a zeigt bis 5500 Å keine merkliche Absorption, die aber oberhalb 5500 Å sehr stark einsetzt, entsprechend der Lösung 3.

Aus den okularen und photographischen Messungen läßt sich schließen, daß Kobaltammoniumrhodanid selbst bei 5000 Å keine Bande hat. Die schwache Bande bei 5000 Å, die in manchen Lösungen auftritt, ist vielmehr dem roten Kobaltchlorid zuzuschreiben, also dem Hexaquokobaltokomplex, der sich noch in der Lösung befindet.

Die wäßrige, maximal 0·5 mol. und ebenso die alkoholische Lösung des Kobaltammoniumrhodanid zeigt im Ultraroten der Form

und Lage nach merkwürdigerweise genau die gleiche Absorption wie der Hexaquokobaltokomplex. Die Bande, die feinere Struktur besitzt, liegt bei 1·23 μ. Dagegen ist die Absorptionsintensität des Tetrarhodanatokobaltokomplexes etwa elfmal so groß wie die des Hexaquokomplexes. Auch in der alkoholischen Kobaltammoniumrhodanidlösung liegt die Bande bei 1·23 μ. Sie kann also (weil die Lösung wasserfrei ist) nicht vom Kobaltchlorid herrühren. Andererseits ist sie durch einen ganz anderen Komplex bedingt. Es scheint daher, daß das Zusammenfallen der beiden Banden Zufall ist, um so mehr als die Banden der beiden Substanzen im Sichtbaren verschieden liegen.

Der Grund dafür läßt sich außer in der Verschiedenheit der komplexbildenden Gruppen in der Betätigung verschiedener Koordinationszahlen suchen.

Deshalb wurden zum Vergleich als nächstes die Kobalthalogenide gelöst in ihren entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren untersucht. In ihnen betätigt das zweiwertige Kobalt als Zentralatom des Anions vier Nebenvalenzen, genau so wie im Kobaltammoniumrhodanid. Die Konzentration der Kobalthalogenide war überall 0·2 mol. Kobaltchlorid in konzentrierter Salzsäure zeigt Fig. 10.

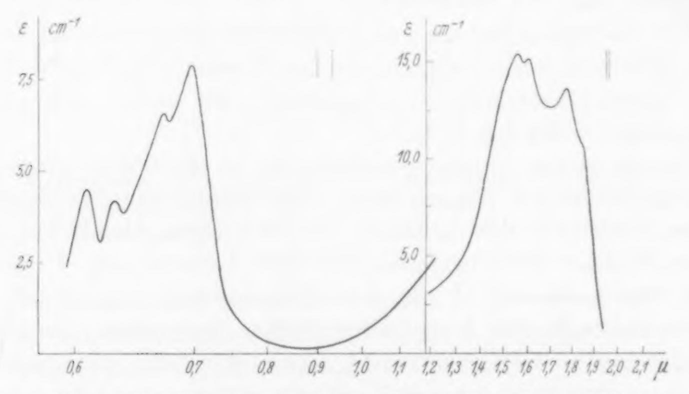


Fig. 10. Die Ultrarotabsorption von $CoCl_2$ in konz. HCl.

In Fig. 12 ist die Absorption des Chlorid als Kurve I und die des Bromid als Kurve II eingezeichnet, und zwar im gleichen Maßstab wie die des Jodid als Kurve III.

Die Kurven zeigen zwei Hauptabsorptionsgebiete, eins bei 0·600 bis 0·850 μ und eins von 1·5 bis 2·5 μ. Zwischen beiden liegt ein Gebiet völliger Durchlässigkeit. Hinsichtlich der Lage und Intensität

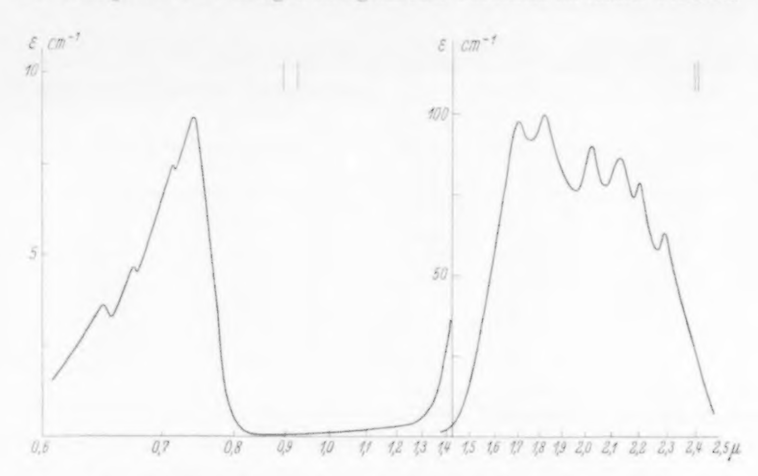


Fig. 11. Die Ultrarotabsorption von $CoBr_2$ in konz. HBr.

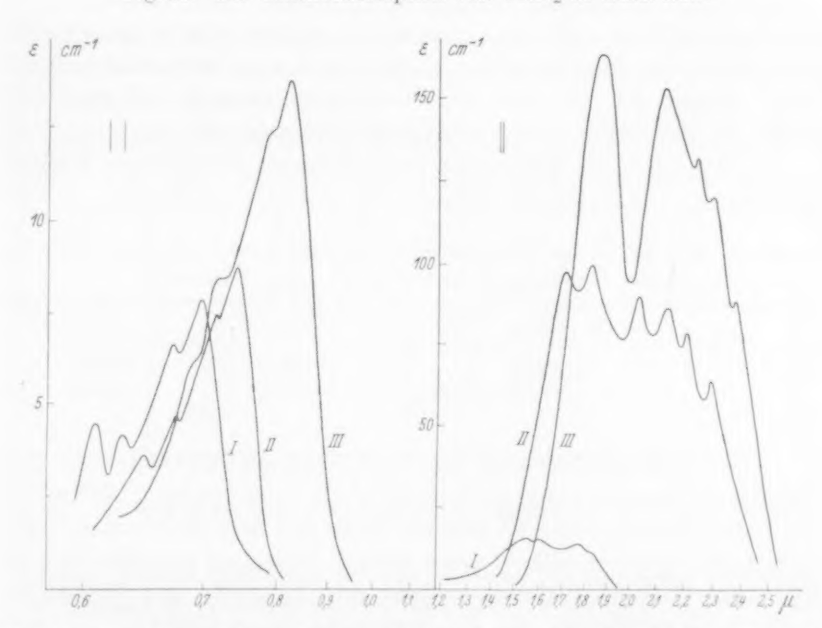


Fig. 12. Die Ultrarotabsorption von CoJ_2 in konz. HJ (Kurve III). (Kurve I: $CoCl_2$; Kurve II: $CoBr_2$ zum Vergleich.)

der Banden ist ein deutlicher Gang mit dem Atomgewicht des Halogens zu bemerken. Zur besseren Übersicht sei gleich hier eine Tabelle der Maxima angeführt.

Tabelle 4. Ultrarote Absorptionsmaxima von Tetraacidokobaltoaten.

$[CoCl_4]$		$[CoBr_4]$		$[CoJ_4]$		$[Co(SCN)_4]$	
μ	ν	μ	ν	μ	ν	μ	ν
0·906	16430	0·647	15450	0·685	14600	—	—
0·630	15890	0·672	14900	0·713	14030	—	—
0·670	14930	0·713	14030	0·785	12750	—	—
0·696	14380	0·739	13540	0·820	12200	0·615	16270
1·558	6425	1·706	5860	1·865	5370	1·132	8830
1·598	6260	1·825	5480	2·130	4700	1·164	8590
—	—	—	—	2·235	4480	1·193	8385
—	—	—	—	2·290	4370	1·230	8125
—	—	—	—	2·367	4225	1·265	7910
—	—	—	—	—	—	1·290	7750
1·770	5650	2·026	4940	—	—	—	—
(1·850)	5400	2·135	4680	—	—	—	—
—	—	2·204	4530	—	—	—	—
—	—	2·290	4370	—	—	—	—

Die Absorptionsspektren aller drei untersuchten Kobalthalogenlösungen zeigen den gleichen Charakter, von speziellen Unterschieden abgesehen. Im kurzwelligsten Gebiet tritt eine sehr starke, komplexe Bande auf, die aus vier Teilbanden besteht. Anstieg und Abfall bis zur völligen Durchlässigkeit sind sehr steil.

In der folgenden Tabelle sind die stärksten Maxima der Kobalthalogene im kurzwelligsten Ultrarot miteinander verglichen.

Tabelle 5. Die Lage der Hauptabsorptionsmaxima von drei Kobalthalogenlösungen im kurzwelligsten Ultrarot.

	$CoCl_2$		$CoBr_2$		CoJ_2
μ	0·696		0·739		0·820
ν	14380		13540		12200
$\Delta\nu$		840		1340	

Die Frequenzdifferenzen der Hauptabsorptionsmaxima zwischen Chlorid und Bromid sowie Bromid und Jodid sind 840 bzw. 1340 cm^{-1}. Bei dieser Verschiebung ist also ein Gang mit dem Molekulargewicht vorhanden. Aber es besteht keine lineare Beziehung zwischen beiden. Die Absorptionskoeffizienten zeigen mit Zunahme des Molekulargewichts einen Anstieg, der ebenfalls nicht linear verläuft.

Im längerwelligen Gebiet zeigen die Kobalthalogene eine zweite komplexe Bande, deren Absorptionsintensität noch wesentlich größer ist als die der kurzwelligen. Die langwelligen Banden weisen spezielle Unterschiede auf. Trotzdem erkennt man eine deutliche Abhängigkeit des Absorptionsspektrums vom Molekulargewicht. In der unten-

stehenden Tabelle sind die Bandenlagen der drei Kobalthalogenlösungen miteinander verglichen.

Tabelle 6. Die Teilbanden von drei Kobalthalogenlösungen im Gebiet um 2 μ.

$CoCl_2$		$CoBr_2$		CoJ_2
ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν
6425	565	5860	490	5370
6260	780	5480	780	4700
5650	710	4940	—	—
5400	720	4680	—	—

Man kann annehmen, daß diese drei Halogene in ihren Halogenwasserstoffsäuren als Lösungsmittel einen gleichartigen Bau aufweisen. Ein Vergleich der drei Spektren dürfte darum manches Interessante bieten. In wäßriger Lösung zeigten die drei Kobalthalogene nach Fig. 8 völlig kongruente Spektren. Bei Lösung in der eigenen Säure finden sich dagegen charakteristische Unterschiede in der Lage und Intensität.

Zunächst sind die drei Spektren gegeneinander verschoben. Und zwar beträgt die Verschiebung (Fig. 13) für die kurz- und die lang-

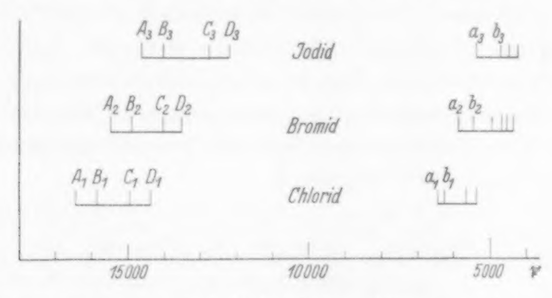


Fig. 13. Bandenschema von drei Kobalthalogenidlösungen im nahen Ultrarot.

welligen Banden, gemessen an der A- bzw. a-Linie beim Übergang vom Bromid zum Jodid 86·75% der beim Übergang vom Chlorid zum Bromid auftretenden Verschiebung, wie die Bandentafel in der obenstehenden Fig. 13 zeigt. Im übrigen sind die kurzwelligen Banden dadurch charakterisiert, daß die Strecken $A-B$ und $C-D$ für alle drei Halogenide praktisch gleich lang sind, im Mittel 540 cm^{-1}. Die Strecke $B-C$ ist beim Jodid etwas größer als bei den beiden anderen Halogeniden.

Bei den langwelligen Banden zeigt sich dagegen eine erhebliche Zunahme der Strecken $a-b$ mit zunehmendem Molekulargewicht des Halogens.

Ein Vergleich der Absorptionskurven I, II und III nach Fig. 12 (vgl. auch die Fig. 10 und 13) zeigt, daß die langwellige Bande im Jodidspektrum noch einen Zweig bei kleineren Frequenzen besitzen muß, der bei den bisher benutzten Schichtdicken nicht zugänglich war. Es ist anzunehmen, daß das charakteristische Minimum des Chlorid bei 1·69 μ und des Bromid bei 1·97 μ beim Jodid in der Nähe von 2·5 μ zu suchen ist.

Die Kobalthalogenide zeigen in wäßriger Lösung wohl deshalb eine übereinstimmende Absorption, weil die Lösungen sämtlich das Kation $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ enthalten. In den Tetraacidokobaltoaten bilden sich dagegen verschiedene komplexe Anionen: $[CoCl_4]^{2-}$, $[COBr_4)^{2-}$, $[CoJ_4]^{2-}$ und im Tetrarhodanatokobaltoat: $[Co(SCN)_4]^{2-}$.

Weitere Aussagen in dieser Richtung lassen sich erst dann machen, wenn das experimentelle Material vervollständigt ist. Eine Arbeit in dieser Richtung ist bereits in Angriff genommen.

Die Absorptionsintensität der hier untersuchten Kobalthalogenlösungen nimmt im Gebiet um 2 μ nach Tabelle 7 proportional dem Molekulargewicht der Halogenwasserstoffsäure zu. Gleichzeitig wird beim Übergang vom Chlorid über das Bromid zum Jodid die Bande immer strukturierter, wie Fig. 12 zeigt. In der nächsten Tabelle 7 sind die Extinktionswerte $c \cdot \varepsilon$ der kurzwelligsten Maxima dieser drei Kobalthalogenbanden mit dem Molekulargewicht der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure verglichen.

Tabelle 7. Vergleich der Absorptionsintensitäten von drei Kobalthalogenlösungen mit dem Molekulargewicht der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren.

	$c \cdot \varepsilon$	$\Delta c \cdot \varepsilon$	ΔM	M	
$CoCl_2$ 6425 cm^{-1}	3·0			36·5	HCl
		16·0	44·4		
$CoBr_2$ 5860 cm^{-1}	19·0			80·9	HBr
		14·0	47·4		
COJ_2 5370 cm^{-1}	33·0			127·9	HJ

Unter Berücksichtigung der starken Absorption des Jodid und der dadurch verringerten Meßgenauigkeit ist die Übereinstimmung der Δ-Werte als sehr gut zu bezeichnen.

Bei Kupfer und Nickel ergibt sich beim Übergang von den Aquosalzen zu den Amminen durch Einbau von NH_3-Gruppen im Ultra-

roten eine Frequenzverschiebung des Maximums um 1930 bzw. 2030 cm^{-1}. Kobalt bringt hier eine Komplikation. Denn als wasserhaltiges Komplex ist Kobalt nur in der Wertigkeitsstufe II mit sechs Nebenvalenzen beständig, während die wasserfreien Komplexe durchwegs dreiwertiges Kobalt mit sechs — oder zweiwertiges Kobalt mit vier Nebenvalenzen enthalten. Aus diesem Grund konnte kein Co_6^{II}-Komplex mit koordinativ gebundenem NH_3 untersucht werden. Von den zur Verfügung stehenden Co^{II}-Komplexen wurde einmal eins mit koordinativ gebundenem SCN gewählt, nämlich das schon erwähnte tiefblaue Co_4^{II}-Komplexsalz Kobaltammoniumrhodanid.

Ein ähnlicher Vergleich der Banden des Hexaquokobaltoations mit den Banden der Tetraacidokobaltoate erübrigt sich aus dem gleichen Grund. Die verschiedene Bandenlage dieser Kobalthalogenidlösungen dürfte auf einen Halogeneinfluß sowohl hinsichtlich der Bandenlage wie auch in Beziehung auf die Intensität bei dieser Klasse zurückzuführen sein.

Bei einer Lösung von Kobaltchlorid in verdünntem HCl findet Dreisch[1]) die langwellige Bande mit zwei Maxima bei 1·57 und 1·85 μ. Die Bande bei 1·57 μ entspricht dem Mittelwert der beiden jetzt gefundenen Maxima bei 1·558 und 1·598 μ. Im übrigen zeigen die Arbeitskurven von Dreisch die beiden Maxima andeutungsweise. Die Bande bei 1·770 μ hat Dreisch wohl infolge der geringen Dispersion des benutzten Flußspatprismas nicht auflösen können und findet sie mit der Bande bei 1·85 μ verschmolzen. Andere Messungen an Kobaltsalzlösungen in dieser Gegend des Spektrums sind dem Verfasser nicht bekannt.

Dagegen liegen aus dem kurzwelligsten Ultrarot sehr zahlreiche Messungen vor. Sie sind zur besseren Übersicht in den folgenden drei Tabellen 8, 9 und 10 zusammengefaßt.

Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Maxima stimmen der Lage nach mit den Werten von Brode[2]) am besten überein. Brode beobachtet okular und macht zur Kontrolle Aufnahmen. Die größte Wellenlängendifferenz gegen Brode beträgt 2 mμ. Brode vermutet eine Beziehung zwischen den gerad- und ungeradzahligen Banden. Verfasser findet nur die vier Banden, für die Brode die größeren relativen Absorptionsintensitäten mißt. Auch die Intensitätsverteilung ist anders wie bei Brode. Das läßt sich wohl durch

[1]) Dreisch, Th., Z. Physik **40** (1927) 714. [2]) Brode, W. R., Proc. Roy. Soc. London (A) **118** (1928) 286.

die Verwendung von Thermosäule und Galvanometer und die dadurch bedingte größere Genauigkeit in bezug auf die Intensität erklären.

Tabelle 8. Absorptionsmaxima von blauen $CoCl_2$-Lösungen im Gebiet von 0·6 bis 0·7 μ.

Verfasser	Lösungsmittel	Wellenlängen in μ			
HOUSTON[1]. .	H_2O	—	—	—	0·684
COOPER[2]. . .	H_2O	0·609	—	0·675 bis 0·690	
COOPER[2]. . .	C_2H_5OH	0·602 bis 0·607	0·616 bis 0·623	0·642; 0·652 bis 0·661	0·681 bis 0·700
BROWN[3]. . .	C_2H_5OH	—	—	0·675	—
GROH[4]. . . .	C_2H_5OH	—	—	0·667 bis 0·675	—
HILL und HOWELL[5]. .	HCl	—	0·625	0·660	0·695
HOWELL u. JACKSON[6] .	HCl	0·610	0·626	0·666	0·695
MACWALTER u. BARRATT[7]	HCl	—	0·626	0·670	0·692
BRODE[8] . . .	HCl	0·595; 0·611	0·629	0·651; 0·671; 0·679	0·695
Verfasser. . .	HCl	0·609	0·630	0·670	0·696

HILL und HOWELL[5]) ziehen auf Grund ihres Vergleichs zwischen festen und flüssigen roten sowie blauen Kobaltverbindungen folgenden Schluß: In den festen und flüssigen blauen Verbindungen ist das Kobaltatom von vier anderen Atomen oder Gruppen umgeben, von sechs dagegen in den roten Verbindungen. Das vorliegende Material ist mit dieser Theorie vereinbar. Für Acetat, Nitrat und Sulfat des Kobalt findet COOPER[9]) eine ganz ähnliche Rotabsorption wie für das Chlorid.

Vergleichbare Werte für die Absorption von Kobaltbromid- und Kobaltjodidlösungen im kurzwelligsten Ultrarot sind weniger zahlreich. Eine Zusammenfassung für das Bromid gibt Tabelle 9 und für das Jodid Tabelle 10.

[1]) HOUSTON, R. A. und Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. Edinb. **31** (1910) 521, 530. [2]) COOPER, F. L., Astrophys. Journ. **31** (1910) 339. [3]) BROWN, A. R., Proc. Roy. Soc. Edinb. **32** (1911) 50. [4]) GROH, J., Z. anorg. allg. Chem. **146** (1925) 305. [5]) HILL, R. und HOWELL, O. R., Philos. Mag. (VI) **48** (1924) 833. [6]) HOWELL, O. R. und JACKSON, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **142** (1933) 587. [7]) MACWALTER, R. J. und BARRATT, S., J. chem. Soc. London (April) **1934**, 517. [8]) BRODE, W. R., Proc. Roy. Soc. London (A) **118** (1928) 286. [9]) COOPER, F. L., Astrophys. Journ. **32** (1910) 309.

Tabelle 9. Die Absorptionsmaxima von $CoBr_2$-Lösungen im Gebiet um 0·7 μ.

Verfasser	Lösungsmittel	Wellenlängen in μ			
Houston [1]	H_2O	—	0·684	—	—
Cooper [2]	H_2O	—	—	0·700	
Brode und Morton [3]	HBr	0·630; 0·645	0·669; 0·679	0·697; 0·717	0·734
Verfasser	HBr	0·647	0·672	0·713	0·739

Als Werte von Brode und Morton sind hier die in der Tabelle angeführten beobachteten Maxima gewählt.

Tabelle 10. Die Absorptionsmaxima von CoJ_2-Lösungen im Gebiet von 0·7 bis 0·8 μ.

Verfasser	Lösungsmittel	Wellenlängen in μ				
Brode und Morton [3]	HJ	0·696	0·713	0·732; 0·752	0·771; 0·795	—
Verfasser	HJ	0·685	0·713	—	0·785	0·820

Für diese beiden Kobalthalogene in ihren entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren finden Brode und Morton Banden, die denen des Verfassers der Form nach entsprechen. Die Bandenlagen weisen dagegen Abweichungen auf. Es ist anzunehmen, daß diese Unstimmigkeiten auf die Schwierigkeit des quantitativen Arbeitens mit dem damals vorhandenen Plattenmaterial zurückzuführen ist.

Brode und Morton nehmen zur Erklärung der Kobalthalogenspektren Grundschwingungen bei $12{\cdot}28\,\sec^{-1}\cdot 10^{12}$ (24·4 μ) für Chlorid, $11{\cdot}70\,\sec^{-1}\cdot 10^{12}$ (25·6 μ) für Bromid und $10{\cdot}79\,\sec^{-1}\cdot 10^{12}$ (27·8 μ) für Jodid an. Ein Blick auf die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Kobalthalogenspektren oberhalb 0·8 μ zeigt, daß diese Ansicht wenig Wahrscheinlichkeit hat.

b) Lösungen von Komplexsalzen des dreiwertigen Kobalt.

Als Nächstes wurden die Lösungen von acht Co^{III}-Komplexsalzen des Typus $CoX_6]$ auf ihre Absorption im Gebiet von 0·6 bis 2·4 μ untersucht. Die Konzentrationen waren 0·01 bis 0·02 mol. und die Salze:

[1]) Jones, H. C. und Guy, J. S., Ann. Physik **43** (1914) 555. Houston, R. A. und Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. Edinb. **31** (1910) 538. [2]) Cooper, F. L., Astrophys. Journ. **32** (1910) 309. [3]) Brode, W. R. und Morton, R. A., Proc. Roy. Soc. London (A) **120** (1928) 21.

1. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in H_2O.
2. $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ in H_2O.
3. $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ in H_2O.
4. $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ in CH_3OH.
5. $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ in H_2O.
6. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ in H_2O.
7. $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ in H_2O.
8. $[Co(Cr(NH_2)_2)_6]Cl_3$ in H_2O.

Sieben Salze wurden in wäßriger Lösung untersucht und eins in alkoholischer. Bei fünf Salzen befand sich das Kobaltatom im komplexen Kation, bei dreien im Anion. Sämtliche untersuchten Salze zeigen bei diesen Versuchsbedingungen keinerlei Absorption im nahen Ultrarot.

Die Konzentrationen dieser Komplexsalze sind nun wegen ihrer geringen Löslichkeit um 1 Zehnerpotenz geringer als die der übrigen Kobaltsalze. Trotzdem hätten sich vorhandene Banden bemerkbar machen müssen, auch wenn ihre Extinktionskoeffizienten nur 25% der bei roten Kobaltlösungen gefundenen wären. Denn die Schichtdicken der untersuchten Komplexsalzlösungen waren wenigstens viermal so groß wie die der anderen Lösungen.

Weiterhin wurden im Sichtbaren mit einem Quarzspektrographen, Agfa Isochromplatten und einer Punktlichtlampe als Lichtquelle Übersichtsaufnahmen an diesen Co^{III}-Komplexsalzen zum Vergleich gemacht. Das hatte den Zweck, einmal festzustellen, ob bei diesen Konzentrationen eine Absorption im Sichtbaren auftrat.

Von den vorhandenen Salzen wurde Nr. 2, 3, 4 und 5 ausgewählt. Das Salz Nr. 2 zeigt eine starke Bande bei 5000 Å, oberhalb und unterhalb davon Durchlässigkeit. Nr. 3 absorbiert unterhalb 5000 Å völlig, nach längeren Wellen hin ist es durchlässig. Das Gleiche zeigt Nr. 5, dagegen bringt Nr. 4 die grüne Kobaltbande bei 5000 Å nur äußerst schwach. Nr. 4 ist bis zu der gemessenen Grenze (6000 Å) durchlässig.

Die photographisch untersuchten Lösungen echter Komplexsalze des dreiwertigen Kobalt zeigen also trotz des Fehlens der ultraroten Absorption im Sichtbaren eine deutlich nachweisbare Grünabsorption.

Lösungen der Komplexsalze Nr. 1, 2, 3, 4 und 6 untersucht im Sichtbaren SAMUEL[1]) und findet für diese Salze eine Bande bei 5200 bis 5300 Å. Zum Kurzwelligen hin zeigen seine Kurven einen starken

[1]) SAMUEL, R., Z. Physik **70** (1931) 43.

kontinuierlichen Anstieg der Absorption. Weiterhin stellt SAMUEL fest, daß die komplexen Salze des dreiwertigen Kobalt dia- und die komplexen Salze des zweiwertigen Kobalt paramagnetisch sind.

LEY[1]) weist in seinem Handbuchartikel über Beziehungen zwischen Absorption und chemischer Konstitution darauf hin, daß gerade die Ionenspektren des zwei- und dreiwertigen Kobalt sich durch charakteristische neue Eigenfrequenzen unterscheiden. Danach sind die spektralen Beziehungen zwischen diesen beiden Ionen verschiedener Wertigkeit sehr komplizierter Natur, wie es sich hier z. B. durch das Fehlen der Ultrarotabsorption bei den Komplexsalzen des dreiwertigen Kobalt deutlich zeigt.

Zusammenfassend läßt sich über die Absorption der hier untersuchten Kobaltsalzlösungen folgendes aussagen:

1. Im Sichtbaren zeigen die Hexaquokobaltosalze, z. B. Kobaltchlorid in wäßriger Lösung, nach den Untersuchungen verschiedener Autoren eine Grünabsorption bei 5000 Å, und bei sehr großer Konzentration eine zusätzliche Absorption im Roten zwischen 6000 und 7000 Å.

Im Ultraroten haben diese Co_6^{II}-Komplexe eine Absorption bei 1·23 μ. Hier ist die Lage der Bande und ihre Intensität vom gelösten Salz unabhängig, also unter gleichen Bedingungen gleich.

Dagegen zeigt die Feinstruktur spezielle Unterschiede.

2. Beim Ansäuern einer wässerigen Lösung tritt z. B. für Kobaltchlorid schon in verdünnter Salzsäure die blaue Form des Kobalt, also das Co_4^{II}-Salz auf, wie DREISCH[2]) findet. Nach HOWELL und JACKSON[3]) ist für das Auftreten dieser blauen Form eine bestimmte Salzsäurekonzentration (5·0 norm. HCl) notwendig, unterhalb der sich die blaue Form nicht bildet.

3. Beim Übergang zum Tetraacidokobaltoation zeigen die Co_4^{II}-Komplexe im Roten an der Grenze des Sichtbaren eine sehr starke Absorption von 0·6 bis 0·8 μ. Die Absorption bei 5000 Å ist nur sehr schwach (vgl. hierzu auch W. R. BRODE)[4]) und ist der noch in der Lösung vorhandenen roten Form des Kobaltchlorid zuzuschreiben.

[1]) LEY, H., Handbuch der Physik, Bd. XXI. S. 57 ff. [2]) DREISCH, TH., Z. Physik **40** (1927) 714. [3]) HOWELL, O. R. und JACKSON, A., Proc. Roy. Soc. London (A) **142** (1933) 587. [4]) BRODE, W. R., Proc. Roy. Soc. London (A) **118** (1928) 286.

Im Ultraroten liegt bei Lösungen von Kobalthalogeniden in ihren entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren eine starke Absorption bei 1·5 bis 2·5 μ. Bandenlage und Absorptionsintensität zeigen hierbei eine Abhängigkeit vom Halogen. Die Farbe der Lösungen ist blau.

Ein weiteres Co_4^{II}-Komplex, Kobaltammoniumrhodanid zeigt eine blaue Lösungsfarbe und absorbiert demgemäß sehr stark im Roten und nicht im Grünen.

Im Ultraroten absorbiert es an der gleichen Stelle wie ein rotes Co_6^{II}-Salz, aber mit einer elfmal so großen Intensität.

Diese Bande des Kobaltammoniumrhodanid dürfte aber trotz der gleichen Lage nichts mit den Banden der Hexaquokobaltoate zu tun haben. Denn nach seiner Struktur gehört das Salz in die gleiche Klasse wie die Kobalthalogenide in ihren Halogenwasserstoffsäuren.

4. Bei der feineren Struktur der breiten komplexen Banden der Kobaltsalzlösungen zeigen sich gewisse Regelmäßigkeiten, die sich aber bis jetzt noch nicht deuten lassen.

5. Beim Vergleich der Absorptionsintensität von roten und blauen Kobaltsalzlösungen ergibt sich, daß die Absorption der blauen Lösungen wesentlich stärker ist als die der roten.

6. Die untersuchten wäßrigen Lösungen der Komplexe des dreiwertigen Kobalt absorbieren im Sichtbaren bei 5000 Å Im Ultraroten zeigen diese Lösungen keine Absorption. Die Farbe der Lösungen ist gelbgrün bis rot.

4. Ammoniumsalze.

Bei den Absorptionsmessungen an Kobaltammoniumrhodanid traten in der Gegend von 1·8 und 2·15 μ Banden auf, wobei die Intensität der letzteren etwa neunmal so groß war wie die der ersteren (vgl. Fig. 14, I gestrichelt). Es lag die Vermutung nahe, daß diese Banden nicht vom Kobaltammoniumrhodanid herrühren, vielmehr den gelösten Ammoniumsalzen zuzuschreiben sind. Deshalb wurden auch zwei Ammoniumsalze ohne Kobalt untersucht.

Eine 1·0 mol. wässerige Ammonchloridlösung NH_4Cl zeigt in dieser Gegend Banden bei 1·832 μ (5460 cm^{-1}) und 2·140 μ (4675 cm^{-1}) nach Fig. 14, III. Die Absorptionsbanden einer 4·0 mol. wässerigen Ammonrhodanidlösung NH_4SCN liegen nach Fig. 14, II bei 1·820 μ (5490 cm^{-1}) und 2·155 μ (4640 cm^{-1}). Dabei stehen die Intensitäten der sich entsprechenden Banden gut im Verhältnis der gewählten Konzentrationen, also 1 : 4. Daraus folgt, daß die beiden Banden

den Schwingungen der gelösten Ammonsalze, vielleicht ihren Hydraten zuzuschreiben sind. Die Banden sind offenbar den früheren Beobachtern entgangen, was sich leicht aus dem Umstand erklärt, daß sie in der Nähe der um ein Mehrfaches stärkeren Wasserbande bei 1·95 μ liegen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Banden durch

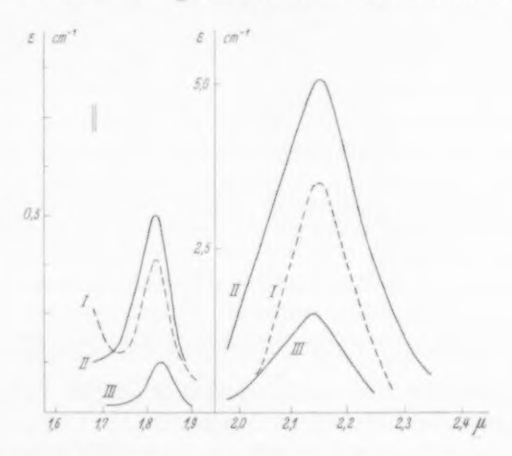


Fig. 14. Die Ultrarotabsorption von Ammoniumchlorid und Ammoniumrhodanid um 2 μ. Kurve I: Kobaltammoniumrhodanid; Kurve II: Ammoniumrhodanid; Kurve III: Ammoniumchlorid.

sorgfältige alternierende Messungen mit Schichtdicken von 0·33 mm und Vertauschen der Tröge zwischen den einzelnen Meßreihen erhalten.

Grantham[1]) untersucht Lösungen von Alkalihydroxyden im Gebiet von 1 bis 3 μ. Er findet für alle Hydroxyde eine breite Bande von 1·5 bis 2·7 μ, für NH_4OH ein Maximum bei 2·20 μ. Dies schreibt er dem dissoziierten *OH*-Ion zu, obwohl frühere Beobachter für andere *OH*-Lösungen an dieser Stelle keine Bande finden.

Eine bessere Erklärung ist wohl die, daß die von uns gefundenen Banden durch Hydrate hervorgerufen sind, etwa in dem Sinn wie Guy, Schaeffer und Jones[2]) andeuten.

[1]) Grantham, G. E., Physic. Rev. **18** (1921) 339. [2]) Guy, Schaeffer und Jones, Physik. Z. **14** (1913) 279.

Über die Gitterstörungen, Teilchengrößen und den Wärmeinhalt von pyrophorem Eisen.

Von

R. Fricke, O. Lohrmann und **W. Wolf.**

20. Mitteilung über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe von R. FRICKE und Mitarbeitern[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 37.)

1. Durch Reduktion von zunächst röntgenographisch amorphem Eisen III-Oxydhydrat mit Wasserstoff wurde bei 350° pyrophores und bei 640° nicht mehr pyrophores Eisen hergestellt.

Von beiden Eisensorten wurde unter vergleichbaren Bedingungen die Lösungswärme in 23%iger Schwefelsäure bestimmt. Hiernach lag der Wärmeinhalt des pyrophoren Eisens um 1·4 kcal pro Grammatom höher als der des nicht mehr pyrophoren.

Beide Eisensorten wurden röntgenographisch auf die Ursachen der beobachteten Unterschiede im Wärmeinhalt untersucht.

Aus den Linienbreiten ergab sich nach v. LAUE und BRILL die mittlere Teilchendicke für das pyrophore Eisen zu 240 und für das nicht mehr pyrophore Eisen zu 315 Å. Der daraus zu berechnende Oberflächenunterschied entspricht selbst bei Einsetzen einer sicher zu großen Oberflächenenergie nur rund 0·2 kcal, vermag also den gefundenen Unterschied im Wärmeinhalt nicht zu erklären.

Dagegen fand sich beim pyrophoren Eisen ein verstärkter Abfall der Intensitäten der Röntgeninterferenzen nach höheren Ablenkungswinkeln hin, der auf unregelmäßige Gitterstörungen hindeutete.

Die Auswertung der Intensitätsabfälle auf Gitterstörungen ergab für das pyrophore Eisen eine mittlere Abweichung der Eisenatome von der Normallage von 0·06 Å. Für das nicht mehr pyrophore Eisen war eine Störung nicht nachweisbar.

Aus der Gitterstörung des pyrophoren *Fe* berechnete sich für die beiden Eisensorten ein Unterschied im Wärmeinhalt von $>$0·85 kcal, der also größenordnungsmäßig mit dem calorimetrisch gefundenen übereinstimmt.

2. Es wird ein bequemes Verfahren angegeben, nach dem man sich für DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen die Präparatenröhrchen aus Acetylcellulose herstellen kann. Die so hergestellten Röhrchen haben vor den sonst meist verwendeten dünnwandigen Glaskapillaren (MARK-Röhrchen) folgende Vorteile: Sie sind nicht zerbrechlich und haben überall einen exakt definierten Innendurchmesser. Außerdem läßt sich ihre Wandstärke bequem und gleichmäßig variieren.

---

[1]) 18. Mitteilung: FRICKE, R. und GLEMSER, O., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 27. 19. Mitteilung: FRICKE, R. und MUMBRAUER, R., Naturwiss. **25** (1937) 89. Dort nicht nummeriert.

Im Gebiet der katalytischen Vorgänge nehmen die katalytisch wirksamen Metalle von jeher eine bevorzugte Stelle ein. Das erste von uns diesbezüglich untersuchte Material war pyrophores Eisen[1]).

I. Präparatives.

Ausgangsmaterial für die Darstellung des pyrophoren Eisens war Eisen III-Hydroxyd. Bei den Vorversuchen stellten wir fest, daß man durch schonende Reduktion von kristallisiertem α-$FeOOH$[2]) sehr viel weniger stark pyrophores Fe erhält, als durch Reduktion von röntgenographisch amorphem Eisen III-Oxydhydrat. Es mag dies daran liegen, daß das kristallisierte α-$FeOOH$ eine erheblich höhere Teilchengröße besitzt, als das amorphe Fe III-Oxyhydrat. Denn die Teilchengröße des Ausgangsmaterials ist auf die Teilchengröße des daraus topochemisch hergestellten Reaktionsproduktes von maßgebendem Einfluß[3]).

Um ein sehr aktives pyrophores Eisen zu erhalten, verwandten wir deshalb bei den endgültigen Versuchen nur röntgenographisch amorphes, braunes Fe III-Oxyhyddrat mit 14·5 % Wassergehalt, welches nach FRICKE und KLENK hergestellt war[4]).

Der zur Reduktion benutzte Wasserstoff wurde elektrolytisch aus carbonatfreier, mit festem $Ba(OH)_2$ versetzter, 25 %iger Natronlauge an Kathoden aus Reinnickel entwickelt und durch Leiten über 10 %igen Pd-Asbest bei 300° von O_2 befreit. Die Entwicklungsapparatur ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. Die Hähne an den U-Röhren 1 und 2 waren mit konzentrierter H_2SO_4 geschmiert, die (etwas verzeichneten) Schliffe am U-Rohr 3 mit Phosphorsäure.

Die Inbetriebnahme des Elektrolyseurs mußte mit geringer Stromstärke und bei kaltem Palladiumasbest geschehen, weil der Palladiumasbest mit sauerstoffreichem Wasserstoff bzw. mit wasserstoffreicher Luft lebhaft aufglüht und so unter Umständen Explosionen verursachen kann.

Fig. 2 stellt die Reduktionsapparatur dar. Der Wasserstoff trat bei a in das Supremax-Glasrohr b ein, welches in einem elektrischen

---

[1]) Vgl. GMELINS Handbuch d. anorg. Chem. 8. Aufl. Eisen, Teil A. S. 219ff.
[2]) Vgl. FRICKE-HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate. Leipzig 1937. S. 317ff.
[3]) Vgl. die Befunde bzgl. der Primärteilchengrößen bei FRICKE, R. und ZERRWECK, W., Z. Elektrochem. **43** (1937) 52. [4]) FRICKE, R. und KLENK, L., Z. Elektrochem. **41** (1935) 617.

Widerstandsofen lag. Die zu reduzierende Substanz befand sich in dem Schiffchen *c* direkt unter der Lötstelle des Eisen-Konstantan-Thermoelementes *d*. Den Abschluß des Rohres am hinteren Ende bildete der Gummistopfen *e*. Der Wasserstoff trat durch das mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschfläschchen *f* aus.

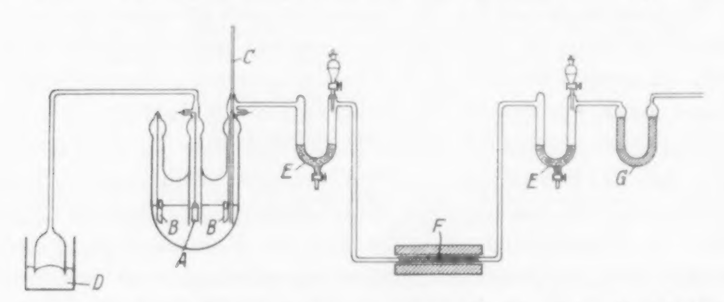


Fig. 1. A: *Pt*-Anode; B: *Ni*-Kathoden; C: Steigrohr (auch zum Nachfüllen von Wasser); D: Quecksilberabschluß; E: U-Röhren 1 und 2, beschickt mit Glasperlen + konzentrierter Schwefelsäure (pro anal.); F: Rohr mit *Pd*-Asbest in elektrischem Ofen; G: U-Rohr 3 mit P_2O_5 (pro anal.) in Glaswolle.

Um das hinten aus dem Ofen herausragende Stück des Rohres *b* war lose eine Spirale aus Chronindraht gelegt, welche so weit aufgeheizt wurde, daß sich in dem Glasrohr kein Wasser mehr kondensierte (in Fig. 2 nicht mitgezeichnet).

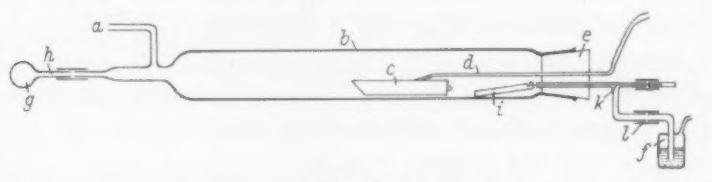


Fig. 2.

Am vorderen Ende des Rohres saß, mit Gummi Glas an Glas befestigt, das dünnwandige Substanzkügelchen *g* mit Ansatzröhrchen *h*. Im hinteren Ende des Rohres *b* lag zudem das Glasstäbchen *i*. Dieses paßte genau in den Hals *h* des Substanzkügelchens *g*. Es war an einer Seite mit einem Häkchen versehen und wurde mit Hilfe dieses Häkchens und des einseitig in ein kurzes Glasstäbchen eingeschmolzenen Platindrahtes *k* im hinteren Rohrende fixiert.

Wenn die Reduktion beendet war, so ließen wir im Wasserstoffstrom vollständig erkalten. Alsdann wurden die Schlauchverbindungen

bei *a* und *l* abgeklemmt, das Glasrohr *b* von der übrigen Apparatur gelöst und durch Neigen des Rohres nach *g* hin das Eisen in das Substanzkügelchen *g* hineinbefördert. Anschließend wurde das Glasstäbchen *i* durch Drehen des Drahtes *k* ausgehakt und an dem Schiffchen vorbei in *h* und *g* hineingleiten gelassen. Dann wurde *h* an das Glasstäbchen angeschmolzen und *g* so verschlossen[1]). Die in dieser Weise abgefüllten Substanzproben dienten für die kalorimetrischen Messungen (vgl. unten). Das Gewicht der Substanzprobe ergab sich ohne weiteres aus dem Gewicht des zugeschmolzenen Kügelchens[2]), weil das leere Kügelchen und das Glasstäbchen jeweils vorher gewogen wurden.

Für die Röntgenaufnahmen wurde entsprechend verfahren. Nur saß hier am Anfang des Rohres *b* statt des Glaskügelchens *g*, *h* ein dünnes Glasröhrchen, an das ein einseitig verschlossenes Acetylcelluloseröhrchen mit Acetylcellulose angekittet war. Nach dem Einfüllen der Substanz wurde das das Acetylcelluloseröhrchen tragende Glasröhrchen von der übrigen Apparatur abgeschmolzen. Das an dem Acetylcelluloseröhrchen so noch sitzende Glasröhrchenende erleichterte das Hantieren mit ersterem. Betreffs der Herstellung der Acetylcelluloseröhrchen und ihrer Behandlung vgl. Kap. III.

Alles weitere zu den Präparaten vgl. in Kap. II.

II. Die calorimetrischen Messungen.

Zur Bestimmung des Wärmeinhaltes wurden die Lösungswärmen in luftfreier 23%iger Schwefelsäure bei 80° bis 81° C bestimmt. Für jeden Versuch wurden 0·3—0·35 g *Fe* benutzt. (Einwaage einer entsprechenden Menge des als Ausgangsmaterial dienenden *Fe* III-Oxydhydrates in das Reduktionsschiffchen) und in jeweils 25 cm³ der 23%igen Schwefelsäure gelöst. Die Calorimetereinrichtung ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Hierin bedeutet *a* einen Aluminiumblock, der mit Wechselstrom über die Leitungen *f* hinweg bei konstanter Spannung auf der gewünschten Calorimetertemperatur gehalten wurde. *c* ist eine starkwandige Aluminiumbüchse, gefüllt mit *Al*-Spänen, *d* und *e* sind Aluminiumbecher, *b* sind Korkschneiden, *g* ist der Reaktionsbecher

[1]) Vgl. hierzu: BILTZ, W., ROHLFFS, G. und v. VOGEL, H. U., Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934) 113. [2]) unter Berücksichtigung des Luftauftriebes der H_2-Füllung.

aus Kupfer. Dieser war mit Paraffinöl beschickt. In das Öl tauchte der Glasrührer *h*, der Heizwiderstand *i*, der Bombenhalter *k* und das BECKMANN-Thermometer *l*.

Der Heizwiderstand bestand aus einer in ein dünnwandiges Glasröhrchen eingeschmolzenen Spirale aus Nickelindraht, welche beiderseits an kurze, dicke Platindrahtstücke angelötet war (Silberlot). Die Platindrahtstücke waren durch die zugeschmolzenen Enden des Glasröhrchens durchgeführt und an der anderen Seite mit dicken Kupferdrähten verlötet, die der Stromzuführung dienten (*i* in Fig. 3). Auch die letzteren Lötstellen lagen natürlich noch unter dem Flüssigkeitsspiegel des Öles, und zwar die eine mit einer dünnen Glasschicht gegen das Öl abisoliert.

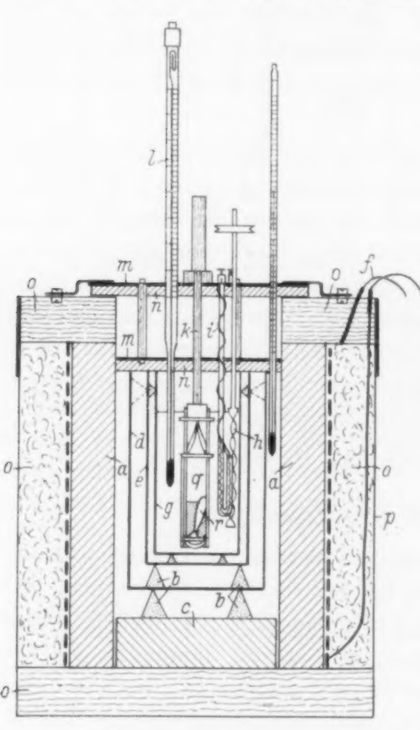


Fig. 3.

Das BECKMANN-Thermometer *l* war in $^1/_{500}$ Grade geteilt und von der PTR auf $^1/_{1000}$ Grade geeicht. Es wurden nur Gradbereiche verwandt, in denen der Kaliberfehler von Grad zu Grad höchstens um $^1/_{1000}$ Grad schwankte.

Der Bombenhalter *K* bestand, soweit er in das Ölbad hineinreichte, aus Messing. Der obere stabförmige Teil war aus Hartgummi.

Den oberen Abschluß des Calorimeters bildeten die Ebonitdeckel *m* mit den untergelegten Filzplatten *n*. Das ganze Calorimeter saß, von dem Asbestmantel *o* umhüllt, in dem Blechmantel *p*.

Die Reaktion ging in dem in Fig. 3 mitgezeichneten Bombenrohr *q* vor sich, welches aus Durobaxglas (Schott, Jena) bestand. An das aus dem Hals des Substanzkügelchens herausragende Glasstäbchen (vgl. oben) wurde oben ein dickes kompaktes Glasstück (*r*, Fig. 3) angeschmolzen und anschließend das Substanzkügelchen, mit dem

schweren Glasteil nach oben, vorsichtig in das Bombenrohr eingesetzt[1]). Dann wurden 25 cm³ der stets verwandten luftfreien 23 %igen Schwefelsäure in das Bombenrohr gegeben. Vor und während des Hineingebens der Schwefelsäure wurde die Luft aus dem Bombenrohr mit CO_2 verdrängt bzw. daraus ferngehalten. Das Zuschmelzen des Rohres geschah unter CO_2 auf stets ziemlich genau gleiche Länge, so daß der Gasraum über der Schwefelsäure bei den verschiedenen Versuchen nur zwischen 39 und 45 cm³ schwankte.

Nach dem Anheizen des gesamten Calorimeters[2]) auf 80° und nach Temperaturausgleich und Beobachtung der Vorperiode wurde die Reaktion dadurch in Gang gebracht, daß der Bombenhalter K an seinem Griff etwas nach oben gehoben und fest nach unten geschlagen wurde. Dadurch wurde das Substanzkügelchen infolge des Gewichts des aufgeschmolzenen Glasstücks zertrümmert, und die Auflösung des Eisens begann. Das in den Hals des Substanzkügelchens eingeschmolzene Glasstäbchen (vgl. oben) verhinderte jetzt ein Eindringen der Substanz in den Hals, wo sie leicht teilweise einer schnellen Auflösung entgehen konnte.

Die Reaktionsperioden dauerten etwa 15 Minuten. Die Δt-Werte lagen um 0·2° C. Die Wasserwerte des Calorimeters lagen stets nahe bei 680 cal. Bezüglich der elektrisch vorgenommenen Wasserwertbestimmungen können wir ganz auf frühere Veröffentlichungen verweisen[3]), ebenso auch bezüglich der übrigen hier nicht beschriebenen Meßmethodik.

Der Gang des Calorimeters vor und nach den Reaktionsperioden war stets sehr gleichmäßig und nie höher als $^1/_{500}$ Grad/Minute, meist geringer.

Nach Beendigung der Calorimetrierung wurde die Bombe vorsichtig geöffnet und das darin vorhandene zweiwertige Eisen durch Titration mit Permanganat unter CO_2 bestimmt. Aus dem Vergleich der Titrationsergebnisse mit den Wägungen ergab sich stets ein kleiner Oxydgehalt, der beim pyrophoren Eisen größer war, als beim nicht mehr pyrophoren (vgl. Tabelle 1). Dieses Oxyd wurde als Fe_3O_4 angenommen (vgl. unten). Die gefundenen Lösungswärmen waren also entsprechend zu korrigieren.

---

[1]) Vgl.: Biltz, W., Rohlffs, G. und v. Vogel, H. U., loc. cit. [2]) Innenteil gesondert aufgeheizt. [3]) Vgl. z. B.: Fricke, R., Schnabel, R. und Beck, K., Z. Elektrochem. **42** (1936) 881.

Um dies zu ermöglichen, wurde die Lösungswärme von Fe_3O_4 unter den obigen vollkommen vergleichbaren Bedingungen gemessen. Das betreffende Fe_3O_4 war das zweite Präparat der Tabelle 1 bei Fricke und Zerrweck[1]). Die Lösungswärme ergab sich zu 48·8 kcal pro Mol Fe_3O_4.

Die an den verschiedenen Eisenpräparaten gewonnenen Lösungswärmen wurden dann auf Grund des analytisch festgestellten Fe_3O_4-Gehaltes und auf Grund der Lösungswärme des Fe_3O_4 auf reines Eisen korrigiert. (Wenn im Gegensatz zu unserer Annahme statt des Fe_3O_4 nur Fe_2O_3 oder FeO in den Präparaten vorhanden gewesen wäre, so hätte sich die Korrektur nur innerhalb der Fehlergrenze unserer calorimetrischen Messungen verändert[2]).)

Die an vier Präparaten gewonnenen Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Nr.	Temperatur und Dauer der Reduktion des Fe_2O_3-Hydrates		Einwaage für die Calorimetrierung	davon Fe_3O_4	Δt	Wasserwert	Auf reines Fe korrigierte atomare Lösungswärme
	°C	Stdn.	g	g	Grad	cal/Grad	kcal
1	350	34	0·3517	0·0275	$0·209_0$	685·5	23·72
2	345	27	0·3495	0·0224	$0·210_7$	680·4	23·73
3	635	30	0·3045	0·0031	$0·177_0$	683·0	22·29
4	640	14	0·3493	0·0054	$0·204_5$	680·0	22·40

Nr. 1 und 2 waren pyrophore Eisensorten, Nr. 3 und 4 waren infolge der höheren Reduktionstemperatur nicht mehr pyrophor[3]). Wie man erkennt, betrug der Unterschied im atomaren Wärmeinhalt zwischen diesen beiden Präparatensorten rund 1·4 kcal.

III. Die röntgenographische Untersuchung der Ursachen der Erhöhungen des Wärmeinhalts.

Von den Präparaten wurden wieder bezüglich der Intensitäten, Linienbreiten usw. streng vergleichbare Debye-Scherrer-Aufnahmen[4]) hergestellt.

[1]) Fricke, R. und Zerrweck, W., loc. cit. [2]) Vgl. Tabelle 1 und Fricke, R. und Zerrweck, W., loc. cit., Tabelle 4. S. 59. [3]) Unser Material war nach Herstellung bei 500° noch pyrophor, nach Herstellung bei 550° nicht mehr pyrophor. Die Lage dieser Temperaturen hängt offenbar vom Ausgangsmaterial ab. Vgl. Gmelins Handbuch der anorgan. Chem., loc. cit. [4]) Vgl. z. B.: Fricke, R., Schnabel, R. und Beck, K., Z. Elektrochem. **42** (1936) 881.

Die Präparate befanden sich dabei in Röhrchen aus Acetylcellulose (vgl. oben). Betreffs der Abfüllung des pyrophoren Materials in diese Röhrchen vgl. Kap. I. Die Herstellung der Acetylcelluloseröhrchen geschah folgendermaßen[1]:

Von einer Lösung von 12·5 g trockner Acetylcellulose in einer Mischung von 90 cm³ Chloroform + 10 cm³ 96% igen Alkoholes wird ein Teil in ein schmales Bechergläschen gegeben, welches in einem Korkring befestigt ist. Dieser Korkring schwimmt auf Wasser in einem größeren Becherglas, welches nur wenig breiter ist, als der Durchmesser des Korkrings. Nun wird ein vollkommen gerader Draht vom Durchmesser des gewünschten Innenlumens der Capillare (bei uns z. B. 0·8 mm) so in ein Stativ eingespannt, daß er senkrecht in die Acetylcelluloselösung eintaucht. Dann läßt man mittels eines Hebers das Wasser aus dem größeren Becherglas auslaufen, so daß der Korkschwimmer langsam absinkt und der Draht dementsprechend gleichmäßig schnell aus der Acetylcelluloselösung austaucht[2]. Es bildet sich dann auf dem Draht ein Acetylcellulosefilm gleichmäßiger Dicke. Die Dicke läßt sich durch die Geschwindigkeit des Austauchens variieren, indem der Acetylcellulosefilm um so dicker wird, je schneller der Draht aus der Lösung austaucht.

Die Ablösung des gebildeten Acetylcelluloseröhrchens vom Draht kann auf zwei Arten geschehen:

1. Nach gutem Trocknen (1 Tag) wird der Draht vorsichtig einige Zeit zwischen zwei Glasplatten gerollt. Hinterher läßt sich die Capillare leicht abziehen. Hierzu gehört allerdings einige Übung.

2. Man verwendet einen Draht aus weichem Material, z. B. aus sehr reinem *Cu* und zieht nach gutem Trocknen des Films (1 Tag) den Draht langsam auseinander, bis er zerreißt. Auch danach läßt sich die Capillare bequem abziehen.

Die so erhaltenen Capillaren werden in passende Stücke geschnitten und einseitig mit konzentrierter Acetylcelluloselösung zugeklebt.

Zwecks bequemerer Handhabung beim Füllen und Justieren kann man sie mit dem offenen Ende über ein feines Glasröhrchen (vgl. oben) ziehen und dort mit Acetylcelluloselösung dicht ankleben.

Diese Capillaren haben vor den Mark-Röhrchen erstens den großen Vorzug der Unzerbrechlichkeit. Es läßt sich also mit ihnen viel leichter hantieren. Ferner hat man bei ihnen, auch im Gegensatz zu den Mark-Röhrchen, die Gewähr eines gut definierten und stets reproduzierbaren inneren Durchmessers, sowie einer reproduzierbaren Wandstärke, was für Intensitäts- und Teilchengrößenbestimmungen von besonderer Wichtigkeit ist.

Da unsere Kapillaren für Wasserstoff einigermaßen dicht sein mußten, konnten wir sie nicht zu dünnwandig nehmen. Nach der Beschickung mit dem pyrophoren

[1] Das Verfahren wurde von O. Lohrmann ausprobiert. [2] Um ein gleichmäßiges Ablaufen zu erreichen, muß der Heber im Ablaufteil vielmals länger sein, als die durch den Ablauf im Becherglas erzeugte Niveaudifferenz. Der Heber ist zur Regulierung der Ablaufgeschwindigkeit mit einem Hahn versehen. Der Korkring besitzt für den Heber einen Schlitz.

Eisen wurden sie nur während der Röntgenaufnahmen der Luft ausgesetzt. Während der übrigen Zeit lagen sie in mit CO_2 gefüllten zugeschmolzenen Glasröhren.

Die Röntgenaufnahmen wurden im Übersetzungsverhältnis 1:3 photometriert.

Die Auswertung der Halbwertsbreiten auf Teilchengrößen geschah, unter der Annahme sehr starker Absorption der verwendeten, *Mn*-gefilterten $Fe-K_\alpha$-Strahlung in den Präparaten, nach R. BRILL[1]). Da diese Berechnungsart von uns schon früher angewandt wurde, können wir wegen aller Einzelheiten auf diese früheren Arbeiten verweisen[2]).

Die Berechnung ergab bei Annahme kubisch geformter Teilchen (Kanten in den drei Achsenrichtungen) die in Tabelle 2 wiedergegebenen *m*-Werte, wobei *m* die Anzahl der Identitätsperioden pro Kante eines mittelgroßen Teilchens bedeutet.

Tabelle 2.

Zur Berechnung benutzte Interferenz	*m* für das pyrophore Eisen	*m* für das nicht mehr pyrophore Eisen
1 1 0	70	109
2 0 0	88	132
2 1 1	91	101
2 2 0	87	100

Als Mittelwerte ergeben sich aus Tabelle 2 $m = 84$ bzw. 110. Hieraus berechnen sich durch Multiplikation mit der Identitätsperiode in der Achsenrichtung, 2·861 Å als Absolutdimensionen eines mittelgroßen Primärteilchens: **240·5 Å**, für das bei 350° hergestellte pyrophore und **315·5 Å** für das bei 640° hergestellte nicht mehr pyrophore Eisen.

Aus diesen Zahlen ergibt sich unter der Annahme, daß jeweils alle Teilchen die berechnete Größe haben und würfelförmig sind[3]), für das Grammatom Eisen eine Gesamtoberfläche von 1775 m² beim pyrophoren und von 1381 m² beim nicht mehr pyrophoren Material. Die Differenz von 394 m² würde selbst bei Einsetzen der sicher zu

[1]) BRILL, R., Z. Kristallogr. (A) **95** (1936) 455, sowie BRILL, R. und PELZER, H., Z. Kristallogr. (A) **74** (1930) 147. [2]) Z. B.: FRICKE, R. und ZERRWECK, W., loc. cit. u. a. [3]) Vgl. hierzu: FRICKE, R., SCHNABEL, R. und BECK, K., Z. Elektrochem. loc. cit.

hohen Oberflächenenergie von 2000 erg/cm²[1]) noch nicht 0·2 kcal entsprechen[2]).

Daraus geht hervor, daß die von uns calorimetrisch in Höhe von rund 1·4 kcal gefundene Differenz des Wärmeinhalts der beiden Präparatsorten sich durch Oberflächenunterschiede nicht einmal größenordnungsmäßig erklären läßt[3]). Dies gilt um so mehr, als die aus den Primärteilchengrößen berechneten Oberflächen und ihre Unterschiede infolge von unregelmäßigen Verklebungen und Verwachsungen der Primärteilchen bestimmt erheblich größer sind, als die tatsächlichen Oberflächen[4]).

Auch für Gitterdehnungen als Ursache des erhöhten Wärmeinhalts des pyrophoren Eisens gaben die DEBYE-SCHERRER-Diagramme innerhalb der von ihnen zu erwartenden Genauigkeit keine Anhaltspunkte[5]).

Doch waren deutliche Intensitätseffekte nachweisbar. Die Intensitäten wurden wieder wie früher an Hand der von den streng vergleichbaren (vgl. oben) Röntgenaufnahmen gewonnenen Photometerkurven durch Planimetrieren ermittelt. Die Parallelität zwischen Belichtungsstärke und Schwärzungsstärke sowie zwischen Schwärzungsstärke und Photometerausschlag wurde kontrolliert. Durch Anwendung ausprobierter mittlerer Belichtungszeiten konnte für alle Vergleichsaufnahmen die erforderliche Parallelität gut eingehalten werden.

[1]) Die Oberflächenenergie von geschmolzenem Eisen kurz oberhalb des Schmelzpunkts liegt in der Größenordnung von 1000 erg/cm² (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Physikal.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 200; 2. Ergänzungsband, S. 150; 3. Ergänzungsband, S. 203). Wenn Eisen sich ähnlich verhält wie Gold, dürfte auf Grund der diesbezüglichen Messungen von G. TAMMANN und W. BÖHME (Ann. Physik (5) **12** (1932) 820) und W. KRAUSE, F. SAUERWALD und M. MICHALKE (Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 353) die Oberflächenspannung des festen Eisens bei Zimmertemperatur noch nicht doppelt so hoch sein wie die des flüssigen beim Schmelzpunkt. [2]) Bezüglich calorimetrisch ermittelter Oberflächenenergien fester Stoffe vgl. auch: FRICKE, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 138, sowie FRICKE, R. und ZERRWECK, W., Z. Elektrochem. **43** (1937) 63. [3]) Vgl. hierzu auch: TAMMANN, G. und NIKITIN, N., Z. anorg. allg. Chem. **135** (1924) 201, sowie GMELINS Handbuch, loc. cit. Das Ausgangsmaterial ist hier offenbar von großem Einfluß (vgl. auch weiter oben). [4]) FRICKE, R. und MUMBRAUER, R., Naturwiss. **25** (1937) 89, sowie: MUMBRAUER, R. und FRICKE, R., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 1. FRICKE, R. und GLEMSER, O., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 27. [5]) Vgl. hierzu: FRICKE-HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937. S. 510. Eingehenderes bei: GLOCKER, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. 2. Aufl. 1936. S. 154ff.

Als Mittel einer größeren Zahl von Messungen wurden die in Tabelle 3 wiedergegebenen integralen Intensitäten I gefunden. Diese sind in einem willkürlichen Vergleichsmaßstab angegeben.

Tabelle 3.

Index	I für das pyrophore Fe	I für das nicht mehr pyrophore Fe
1 1 0	241	247
2 1 1	252	297
2 2 0	238	321

Man erkennt, daß die Interferenzintensitäten des nicht mehr pyrophoren Eisens höher sind, als die des pyrophoren, und zwar ist, wie bei unregelmäßigen Gitterstörungen zu erwarten, dieser Effekt um so ausgesprochener, je größer der Ablenkungswinkel bzw. je höher die Ordnung der betreffenden Interferenz ist[1]).

Einflüsse der Primär- bzw. Sekundärextinktion kamen für die beobachteten Intensitäten praktisch nicht in Frage, weil dazu die Primärteilchengrößen bereits zu gering waren[2]). Außerdem hätten diese Einflüsse nach dem Gang der Teilchengrößen auch nur einen Intensitätseffekt bewirken können, der dem Beobachteten entgegengesetzt war[3]).

Aus den gefundenen Intensitätseffekten läßt sich für unser aus nur einer Atomart bestehendes Gitter der Grad der Gitterstörungen leicht berechnen[4]).

Die Intensität I_{hkl} einer Linie (hkl) im Pulverdiagramm ist gegeben durch die Beziehung:

$$I_{hkl} = K \cdot p \cdot A \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot |S|^2 \cdot F^2 \cdot e^{-2B \sin^2 \vartheta / \lambda^2}; \qquad (1)$$

Hierin bedeuten:

K eine für den ganzen Film konstante, von den Belichtungsbedingungen abhängige Größe,

p die Flächenhäufigkeitszahl,

[1]) Hengstenberg, J. und Mark, H., Z. Physik **61** (1930) 442. Vgl. auch die früheren Mitteilungen von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe.
[2]) Ewald, P. P. und Renninger, M., Papers and Discussions of the international Conference on Physics London 1934, Bd. II, 57; sowie: Renninger, M., Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 344. [3] Darwin, C. G., Philos. Mag. **43** (1922) 800. Ewald, P. P., Handb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. XXIII, 2, 1933, S. 285 und 331 ff. Ott, H., Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VII, 2, 1928, S. 101 ff. [4]) Vgl. auch: Brill, R., Z. Physik **105** (1937) 378.

A einen vom Glanzwinkel und vom Stäbchenradius abhängigen Faktor, der die Absorption berücksichtigt[1]),
ϑ den Glanzwinkel,
$|S|^2$ den Strukturfaktor[2]),
F den Atomformfaktor,
λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung.

B ist eine bekannte Funktion der Temperaturbewegung (vgl. unten). Setzen wir B aber als unbekannt, so ist außerdem in Gleichung (1) nur K nicht bekannt, so daß sich also aus zwei Werten I_{hkl} für verschiedene Linien einer Aufnahme B bestimmen läßt.

Für die Gitterstörungen machen wir nun die Annahme, daß sich diese wie Temperaturschwingungen behandeln lassen. Das Gitter soll sich dabei in einem Zustand befinden, der sich rein geometrisch so beschreiben läßt, als wären harmonische Schwingungen der Atome um ihre idealen Gitterpunkte plötzlich zum Stillstand gekommen. Die Atomschwerpunkte liegen also nicht mehr an denselben Stellen wie beim ungestörten Gitter, sondern sind gegen die normalen Lagen etwas verschoben. Die der Versuchstemperatur entsprechende Wärmebewegung führen die Atome nun um ihre neuen (gestörten) Lagen aus.

Die Amplituden dieser Wärmeschwingungen nennen wir u', ihre Komponenten in der x-Richtung u'_x, die Mittel aus den entsprechenden Quadraten $\overline{u'^2_x}$. Werden diese Mittelwerte von der Wahl der x-Richtung unabhängig angenommen, so ist $\overline{u'^2} = 3\,\overline{u'^2_x}$.

Entsprechende Amplituden („Störamplituden") können wir nach der oben geschilderten Annahme des Gitterzustandes den Störungen zuordnen. Wir nennen sie u'', das Mittel aus den Quadraten der x-Komponenten $\overline{u''^2_x}$.

Die Größe B in Gleichung (1) ist nun bei ungestörten Gittern gegeben durch die bekannte Beziehung

$$B = 8\,\pi^2\,\overline{u_x^2}\,; \tag{2}$$

wobei u die Amplitude der Wärmeschwingung bedeutet.

Würde man annehmen, daß durch die Gitterstörung die Amplitude u' einfach um den Betrag u'' vergrößert wird, so müßte an Stelle von $\overline{u_x^2}$ in Gleichung (2) der Ausdruck $(\overline{u'_x + u''_x)^2}$ treten. Bei unserer Annahme, daß Wärmeschwingung und Störung voneinander voll-

[1]) Tabuliert in den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen", Verlag Bornträger, 1935. Bd. II. S. 583 und 577. [2]) In unserem Fall des kubisch raumzentrierten α-Fe ist $|S|$ stets gleich Null oder 2.

ständig unabhängig sind, tritt dafür der Ausdruck $(\overline{u_x'^2} + \overline{u_x''^2})$. Es wird also:

$$B = B' + B'' = 8\,\pi^2\,\overline{u_x'^2} + 8\,\pi^2\,\overline{u_x''^2}; \tag{2a}$$

An die Stelle des Faktors $e^{-2B\sin^2\vartheta/\lambda^2}$ (Gleichung (1)) tritt dann

$$e^{-2B'\sin^2\vartheta/\lambda^2} \cdot e^{-2B''\sin^2\vartheta/\lambda^2}.$$

Diese Annahme kommt der Wirklichkeit bestimmt wesentlich näher als die einer einfach vergrößerten Wärmeschwingung. Die entsprechende Form der Gleichung ist auch den Berechnungen in der Arbeit von Brill[1]) zugrunde gelegt. Das Produkt $F \cdot e^{-B'\sin^2\vartheta/\lambda^2}$ ist dort zu einem Atomformfaktor F_T für die Versuchstemperatur T zusammengezogen, so daß sich für Gleichung (1) schreiben läßt:

$$I_{hkl} = K \cdot p \cdot A \cdot \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta\cos\vartheta} \cdot S^2 \cdot F_T^2 \cdot e^{-2B''\cdot\sin^2\vartheta/\lambda^2}. \tag{3}$$

Nun läßt sich B' auch als Funktion der Temperatur darstellen:

$$B' = \frac{6\,h^2}{m\,k\,\Theta}\left(\frac{\varphi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right); \tag{4}$$

worin h das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet, m die Masse eines Atoms, k die Boltzmannsche Konstante, Θ die „charakteristische Temperatur" der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme[2]). x ist gleich Θ/T (T = abs. Temp.) und die Funktion $\varphi(x) = \frac{1}{x}\int\limits_0^x \frac{\xi\,d\xi}{e^\xi - 1}$.

Diese ist z. B. in den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen" tabuliert[3]).

In Gleichung (3) sind somit alle Größen bis auf K und B'' bekannt. Aus den Intensitäten zweier Linien derselben Aufnahme läßt sich also B'' und somit $\overline{u_x''^2}$ berechnen.

Die Atomformfaktoren F_T des Fe bei Zimmertemperatur entnahmen wir der Brillschen Arbeit[4]). Die A-Werte bestimmten wir unter Zugrundelegung der Packungsdichte (diese war 2·91) aus den „Internationalen Tabellen"[5]).

Wir erhielten so für die Störamplituden die in Tabelle 4 wiedergegebenen Werte.

---

[1]) Brill, R., loc. cit. [2]) $\Theta = h\nu_{max}/k$, für Eisen gleich 453° nach den „Internationalen Tabellen", loc. cit. S. 575. [3]) Loc. cit., Bd. II. S. 574. [4]) Brill, R., loc. cit. Vgl. auch: Schäfer, R., Z. Physik **86** (1933) 738. Die anomale Dispersion der $FeK\alpha$-Strahlung in Fe ist dabei mitberücksichtigt. [5]) Loc. cit., S. 583 und 577.

Tabelle 4.

Verwandtes Intensitätsverhältnis		$\sqrt{\overline{u_x''^2}}$ beim pyrophoren Eisen	$\sqrt{\overline{u_x''^2}}$ beim nicht mehr pyrophoren Eisen
1 1 0/2 1 1		0·050 Å	– 0·019 [1]) Å
2 1 1/2 2 0		0·089 „	– 0·013 [1]) „
1 1 0/2 2 0		0·039 „	0·032 „
	Mittel	0·059 Å	0·000 Å

Während das nicht mehr pyrophore Präparat offenbar frei von größeren Störungen ist, ergibt sich für das pyrophore Präparat eine mittlere x-Komponente für die Störamplitude von der Größe 0·059 Å.

Dieser Wert (wir wollen jetzt der Einfachheit halber statt der Wurzel aus den gemittelten Quadraten $\overline{u_x''}$ schreiben) läßt sich nun leicht in eine solche Temperatur T' umrechnen, die nötig wäre, um bei den ungestörten Atomschwerpunkten die gefundene Amplitude zu verursachen. (Die Störung wird jetzt als erstarrte Wärmeschwingung aufgefaßt, vgl. oben.) Es gilt jetzt unter Zugrundelegung von Gleichung (2) und (4):

$$8\,\pi^2\,\overline{u_x''^2} = \frac{6\,h^2}{m\,k\,\Theta}\cdot\frac{\varphi(x)}{x}\,; \tag{5}$$

Das Glied 1/4, das in der Klammer auf der rechten Seite von Gleichung (4) steht und die Nullpunktsbewegung berücksichtigt, fällt für B'' weg, da im „Nullpunkt der korrespondierenden Störtemperatur", d. h. im ungestörten Gitter, eine Verlagerung der Atomschwerpunkte nicht vorhanden ist. Wir finden für das pyrophore Eisen $\varphi(x)/x = 0·6105$; $T' = 374°$ [2]).

[1]) Bei diesem Präparat, das offenbar keine meßbare Gitterstörung mehr aufweist, wird für die ersten beiden Intensitätsverhältnisse das mittlere Quadrat der Komponenten der Amplituden negativ. Die Wurzel müßte somit einen imaginären Wert annehmen. Da wir die Abweichungen vom Wert Null auf Meßfehler zurückführen, ist es berechtigt, für die nachherige Mittelung der Einzelwerte die betreffenden Wurzeln negativ anzusetzen. [2]) Bezüglich der „korrespondierenden Störtemperatur" T' sei noch besonders hervorgehoben, daß diese nach unserer obigen Entwicklung eine von der Versuchstemperatur T ganz unabhängige Größe darstellt, daß es also physikalisch nicht angängig ist, von einer Gesamttemperatur $T + T'$ zu sprechen. Dementsprechend kann auch, wenn man die rechte Seite der Gleichung (2a) zu dem Ausdruck $8\,\pi^2(\overline{u_x'^2} + \overline{u_x''^2})$ zusammenfaßt, dem Glied $(\overline{u_x'^2} + \overline{u_x''^2})$ keine über Wärmeschwingung und Gitterstörung summierte korrespondierende Temperatur zugeschrieben werden. Bei der oben wiedergegebenen exakten Entwicklung und Berechnung müssen wir also in diesem Punkte von der früher

Der Unterschied im Wärmeinhalt der beiden Präparate läßt sich nach Boas[1]) durch Multiplikation von T' mit der halben spezifischen Wärme des Eisens (entsprechend dem potentiellen Anteil der Wärmeschwingung) größenordnungsmäßig abschätzen. Durch Integration über die spezifischen Wärmen des Eisen von 0—374° abs.[2]) ermittelten wir den atomaren Wärmeinhalt des Eisens bei 374° abs. zu 1·7 kcal. Das entspräche für den durch die Gitterstörung bewirkten Wärmeinhalt rund 0·85 kcal pro Grammatom Fe, während von uns 1·4 kcal calorimetrisch gefunden wurden.

Macht man die sehr wahrscheinliche Annahme einer Koppelung zwischen Gitterstörung und spez. Wärme, so wird die der Gitterstörung theoretisch entsprechende Erhöhung des Wärmeinhaltes bei Zimmertemperatur noch größer als 0·85 kcal.

Damit erscheint in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Befunden bezüglich Teilchengröße bzw. Oberfläche (vgl. oben) das Resultat gesichert, daß der gemessene Mehrinhalt an Wärme beim pyrophoren Eisen in der Hauptsache auf Gitterstörungen beruht.

Es sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß die Gitterstörungen des pyrophoren Eisens offenbar durch das darin in kleinen Mengen noch vorhandene Fe_3O_4 (vgl. oben) stabilisiert werden[3]).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung eines Teiles der verwendeten Apparate.

Herrn Kochendörfer, Stuttgart, danken wir für wertvolle Diskussion.

vorläufig gegebenen Darstellung (Z. angew. Ch. **50** (1937) 415) abgehen. Zudem sind die dort für die mittlere Störamplitude angegebenen Werte infolge Einsetzens einer zu niedrigen Packungsdichte der Präparate bei der Rechnung zu hoch ausgefallen. Die Differenz der früher angegebenen Störamplituden für das pyrophore und das nicht mehr pyrophore Material entspricht aber trotzdem dem jetzt für das pyrophore Material gefundenen Wert.

[1]) Boas, W., Z. Kristallogr. (A) **96** (1937) 214.

[2]) Nach Messungen von A. Eucken und Mitarbeitern. Vgl. Gmelins Handbuch der anorg. Chem., 8. Aufl., Teil Eisen A, S. 1671.

[3]) Vgl. die ähnliche Stabilisierung von Gitterdehnungen des MgO bei: Fricke, R. und Lüke, J., Z. Elektrochem. **41** (1935) 174.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule. Juni 1937.

Kristallchemie der Nitrate einwertiger Kationen. II[1]).

Von

Chr. Finbak und **O. Hassel.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 37.)

Seit einiger Zeit werden in unserem Institut systematische Untersuchungen von Kristallumwandlungen ausgeführt, um einerseits die Rotation von Anionen zu studieren, andererseits um den eigentlichen Mechanismus des Umwandlungsprozesses festzustellen. Zu diesem Zweck wurden besondere Röntgenkameras sowohl für Hochtemperaturaufnahmen wie für Aufnahmen bei tiefen Temperaturen gebaut, und zwar sowohl für Pulveraufnahmen wie für Einkristallaufnahmen. In der vorliegenden Abhandlung sollen diese Kameratypen beschrieben werden und einige Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen von Alkalinitraten mitgeteilt werden.

Die Röntgenkameras.

Die Fig. 1 und 2 zeigen die Wärmekamera für Debye-Aufnahmen. Die Drehung des Präparates erfolgt mittels der Luftturbine A, die Zentrierung desselben durch die Schrauben B. Der Ofen C besteht aus Alundunzement und seine Widerstandswicklungen aus „Brightray"-Draht. Die äußere Öffnung der wassergekühlten Blende D befindet sich in demselben Abstand von dem Präparat wie der

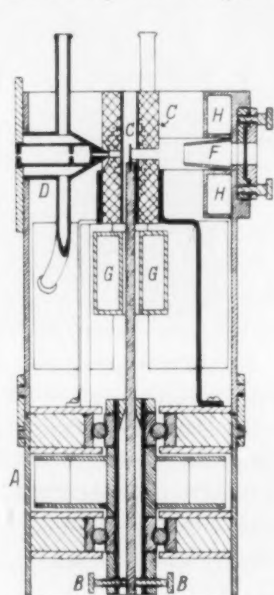


Fig. 1.

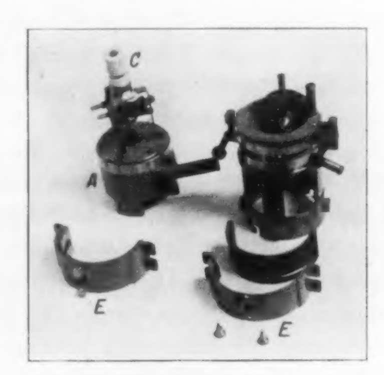


Fig. 2.

---

1) Erste Mitteilung ist in J. chem. Physics 5 (1937) 460 erschienen.

Film der in der halbkreisförmigen Kasette *E* angebracht ist, *F* ist eine „Kontrablende“ zum Auffangen des Primärstrahlenbündels, *G* bezeichnet die Wasserkühlung der Achse, *H* diejenige des Filmes.

Für Hochtemperaturaufnahmen von Einzelkristallen wurde die in der Fig. 3 schematisch wiedergegebene Kamera benutzt. Die Feineinstellung des Kristalles geschieht hier mittels des vereinfachten

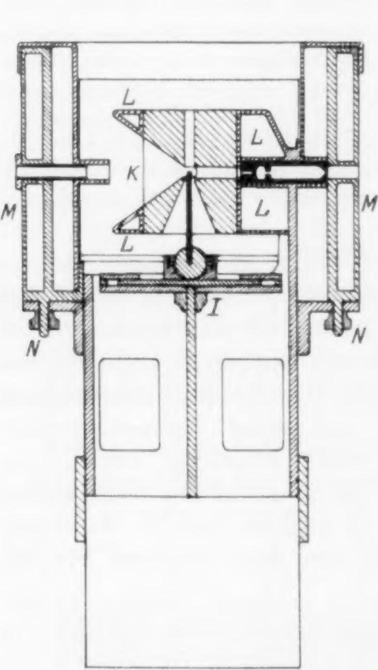
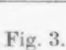



Fig. 3.



Fig. 4.

Goniometerkopfes I. Eine Metallfolie *K* ist um den Ofen herumgelegt, um Wärmeverluste durch Luftströmung in dem für die Sekundärstrahlung angebrachten Ausschnitt zu verhindern. *L* bezeichnet die Wasserkühlung des Ofens, *M* die wassergekühlte, zylindrisch ausgebildete Kasette, die durch die Schrauben *N* befestigt wird. Der ausnutzbare Winkelbereich beträgt ungefähr 280°.

Für Tiefentemperaturaufnahmen sowie für Aufnahmen zwischen Zimmertemperatur und etwa 100° C wurde eine Kamera gebaut (vgl. Fig. 4), in der ein massiver Kupferstab *O* von 2 cm Durchmesser den

Wärmeabfuhr bzw. Wärmezufuhr besorgte. In dem oberen Ende desselben befinden sich die Bohrungen für den Primärstrahl sowie für die Einführung des Präparates und endlich der Ausschnitt, der das Austreten der Sekundärstrahlen gestattet. Der Kupferstab ist mit einer Korkschicht von etwa 1·5 cm Dicke isoliert und taucht während eines Versuches in das Dewargefäß *P*, das die Kühlflüssigkeit (Aceton—Kohlensäure, flüssige Luft) oder eventuell heißes Wasser enthält. Am oberen Teil des Kupferstabes *O*, außerhalb der Korkisolation befindet sich die Platte *Q*, welche die Befestigung des Stabes in der Kamera besorgt. Oberhalb der Platte *Q* befindet sich der Ausschnitt *R* in der Korkisolation, durch welchen die Interferenzen heraustreten können, und der durch einen Celluloidstreifen gedeckt ist. Zu dieser Kamera gehören zwei Kupferstäbe der eben beschriebenen Art, einer mit kleinem Ausschnitt für Pulveraufnahmen und ein zweiter mit breitem Ausschnitt für Drehkristallaufnahmen. Der Film kann nach Belieben entweder innerhalb des Zylinders *S* befestigt werden (Drehaufnahmen!) oder bei Pulveraufnahmen auch in der Kasette *T* der außerhalb des Zylinders *S* angebracht werden kann.

Umwandlungen in *K*-, *Rb*- und $CsNO_3$.

Die Struktur der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikation des KNO_3 ist von EDWARDS[1]) bestimmt worden. Oberhalb 120° werden die Kristalle trigonal und haben nach T. F. W. BARTH und C. J. KSANDA[2]) dieselbe Struktur wie $NaNO_3$ oberhalb 280°, d. h. die Nitrationen können um die trigonale Achse frei rotieren[3]). Neben diesen beiden bei gewöhnlichem Druck stabilen Formen des Kaliumnitrats ist noch eine bei gewöhnlichem Druck metastabile Modifikation bekannt, die durch schnelles Abkühlen der Hochtemperaturmodifikation erhalten werden kann, falls die Kristalle besonders trocken sind. Nach BARTH und KSANDA hat diese Modifikation eine rhomboedrische Elementarzelle mit $a = 4·365$ Å, $\alpha = 76°56'$, welche ein KNO_3 enthält. Das *K*-Ion befindet sich in 0, 0, 0 und das als flach angenommene, symmetrische NO_3-Ion mit *N* in *u*, *u*, *u*, wo *u* jedoch nicht $^1/_2$ beträgt, sondern gleich $^1/_2 + 0·06$ angegeben wird.

---

[1]) EDWARDS, D. A., Z. Kristallogr. **80** (1931) 154. [2]) BARTH, T. F. W. und KSANDA, C. J., Carnegi Inst. Year Book **1932** bis **1933**, 60. [3]) KRACEK, F. C., POSNJAK, E. und HENDRICKS, S. B., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 3339.

Dieses Resultat würde andeuten, daß die zwischen den Ionen des Gitters wirksamen Kräfte eine weit geringere Symmetrie haben, als man es von Ionen der in Frage kommenden hohen Symmetrie erwarten müßte. Die einzige mögliche Erklärung dieses Diskrepanzes schien uns, falls die von BARTH und KSANDA angegebene Elementarzelle richtig war, die, daß die Nitratgruppe weniger symmetrisch (pyramidal) gebaut ist, so daß das Stickstoffatom nicht in der Ebene der drei O-Atome gelegen ist. Die Feststellung eines pyramidal gebauten Nitrations würde aber für die Kristallchemie von so großer prinzipieller Bedeutung sein, daß es schwer erklärlich bleibt, daß dieser Punkt von den eben erwähnten Forschern nicht näher diskutiert wird. Die Frage schien uns so wichtig, daß wir eine Nachprüfung der von BARTH und KSANDA gefundenen Struktur durchgeführt haben.

Etwa fünfzehn DEBYE-Diagramme wurden von scharf getrocknetem KNO_3 aufgenommen, das zuerst auf etwa 140° erhitzt und dann rasch auf 110° bis 115° abgekühlt worden war. Die Aufnahmen mußten ohne Drehung des Präparates durchgeführt werden, da schon kleine Erschütterungen zur Umwandlung in die stabile rhombische Modifikation führen konnten. Wegen Rekristallisation wurden die DEBYE-Linien ungleichmäßig geschwärzt, so daß eine genaue Intensitätsbestimmung recht schwierig ist. Die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Intensitäten sind Mittelwerte aus den besten Diagrammen und dürfen wohl als recht zuverlässig bezeichnet werden. Es sind einige, allerdings recht schwache Interferenzen aufgefunden worden, die mit der von BARTH und KSANDA angegebenen Zelle unvereinbar sind, und eine Zelle von dem doppelten Volumen verlangen. Die neue Zelle ist auch rhomboedrisch mit $a = 6{\cdot}835$ Å, $\alpha = 46^\circ 48'$. Sie entspricht völlig derjenigen des $NaNO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur. In Übereinstimmung hiermit fanden wir, daß die Annahme von Calcitstruktur alle beobachteten Intensitäten in zufriedenstellender Weise zu erklären vermag, daß keine der zu erwartenden Linien fehlen und auch keine überzählige Linie gefunden werden konnte.

Die Schwierigkeiten, auf die der Befund von BARTH und KSANDA führt, sind damit behoben, und es ist nachgewiesen worden, daß zwischen Kalium- und Natriumnitrat größere kristallchemische Übereinstimmung besteht als bisher angenommen. Sowohl $LiNO_3$ wie $NaNO_3$ und KNO_3 können also mit Calcitstruktur auftreten. Bekannt-

Tabelle 1. KNO_3, CuK-Strahlung, mit Ni-Filter, $\lambda = 1{\cdot}539$ Å, 1 cm. Auswessung $= 3{\cdot}917°$. $2K^{+}$ in $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$. $2N^{5+}$ in $0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. $6O^{2\div}$ in $u, \bar{u}, 0$; $\frac{1}{2} \div u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}$; $\bar{u}, 0, u$; $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \div u$; $0, \bar{u}, u$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \div u, \frac{1}{2} + u$. $u = 0{\cdot}23$, $a = 6{\cdot}835$ Å, $\alpha = 46°48'$.

Ausmessung in cm	Indizierung	Intensität	
		Gefunden	Berechnet
2·77	1 1 0	schw.	9·1
3·51	2 1 1	s.st.	845·8
3·76	2 2 2	schw.	2·5
4·19	$1\,\bar{1}\,0$	st.	863·8
4·48	2 1 0	s.schw.÷	0·05
5·07	2 0 0	schw.	5·2
5·54	2 2 0	m.	337·3
5·67	{ 3 3 2 { 3 2 1	m.	{ 174·9 { 1·0
6·53	$2\,\bar{1}\,0$	s.schw.	0·1
6·67	$2\,\bar{1}\,1$	s.schw.	0·1
6·87	4 3 3	s.schw.	0·7
7·05	3 1 0	schw.	119·8
7·10	4 2 2	schw.	64·6
7·20	4 3 2		0·04
7·29	3 2 0		0·06
7·48	$2\,\bar{1}\,\bar{1}$	schw.	51·2
7·80	4 4 4	schw.	56·9
8·24	4 4 2		0·03
8·50	{ 4 3 1 { 4 1 1 + 3 3 0	schw.	{ 31·2 { 7·4
8·78	$2\,\bar{2}\,0$	schw.	45·4
9·03	{ 5 4 3 { $3\,1\,\bar{1}$	schw.	{ 28·9 { 0·2
9·18	$2\,\bar{2}\,\bar{1}$		0·08
9·28	$3\,\bar{1}\,0$	s.schw.	0·8
9·39	4 2 1		0·01
9·50	5 3 2		0·08
9·60	{ 5 5 4 { $3\,2\,\bar{1}$	schw.	{ 0·05 { 15·8
9·75	4 2 0	s.schw.	0·9

lich geht $NaNO_3$ bei höherer Temperatur in eine Form über, die aus der Calcitstruktur erhalten wird, wenn die Nitrationen um die

trigonale Achse rotieren. BARTH und KSANDA nehmen an, daß die Hochtemperaturform des KNO_3 diese Struktur hat, eine Auffassung, deren Richtigkeit wir bestätigen konnten. Dasselbe gilt nach unserer Untersuchung der trigonalen Hochtemperaturform des $RbNO_3$, in die sich die kubische Form desselben[1]) bei weiterer Temperatursteigerung umwandelt. Für diese finden wir $a = 4{\cdot}77$ Å, $\alpha = 70° 5'$. Nähere Einzelheiten sollen in der folgenden Abhandlung gebracht werden. Bezüglich des $CsNO_3$ verweisen wir auf eine kürzlich erschienene Publikation in „J. chem. Physics"[2]).

[1]) Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 25. [2]) Loc. cit.

Oslo, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-Chemische Abteilung. Juli 1937.

Untersuchung der Oberflächen von Katalysatormischungen und der bei ihnen durch Reaktion im festen Zustand auftretenden Oberflächenänderungen.

Von

K. Starke.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 6. 37.)

1. Es wurde eine Methode zur Oberflächenuntersuchung durch Adsorption einer anorganischen Verbindung (Bleinitrat) entwickelt und auf Katalysatoren angewandt.

2. Mit der Methode konnte im Gegensatz zu den Methoden der Farbstoffsorption eine Vervielfachung des Adsorptionsvermögens beim Mischen bestimmter Katalysatoren schon bei Zimmertemperatur nachgewiesen werden. Die betreffenden Mischungen waren $ZnO + Fe_2O_3$ und $ZnO + Cr_2O_3$.

3. Untersuchungen der Wirksamkeit der genannten Präparate auf ihre Temperaturabhängigkeit ergaben die Möglichkeit, die Aktivierung durch die von Taylor entwickelten Vorstellungen über den Bau von Katalysatoroberflächen zu deuten. Bei den höheren Temperaturen erbrachten sie eine Bestätigung der von Hüttig und von Jander und ihren Mitarbeitern bei der Untersuchung von Reaktionen im festen Zustand an denselben Systemen mit Hilfe der Farbstoffsorption erhaltenen Ergebnisse.

Zum Vergleich der aktiven Oberflächen von Katalysatoren wird meist ihr großes Adsorptionsvermögen herangezogen, wozu die engen Zusammenhänge zwischen heterogener Katalyse und Adsorption berechtigen. Dabei wird der Adsorption von Farbstoffen aus ihren Lösungen oft vor der Gasadsorption der Vorzug gegeben. Diese erscheint zwar, da es sich meist um Katalysatoren von Gasreaktionen handelt, besonders geeignet, ist aber schwieriger durchzuführen. Hüttig und seine Mitarbeiter unternahmen Adsorptionsmessungen an Metalloxyden und verglichen die katalytische Wirksamkeit der Präparate mit ihrer Aufnahmefähigkeit für einen gelösten Farbstoff in einer bestimmten Konzentration. Schwab und Schultes[2]) untersuchten ihre Präparate bei verschiedenen Konzentrationen, um zu

[2]) Schwab, G. M. und Schultes, H., Z. angew. Ch. **45** (1932) 341.

einem von der gelösten Menge unabhängigen Sättigungswert der Adsorption zu gelangen. Ihre Methode zur „Oberflächenbestimmung an Katalysatoren durch Farbstoffadsorption" wurde auch von SCHLEEDE, RICHTER und SCHMIDT[1]) bei der Untersuchung von Zinkoxyd angewandt. Dabei machten sie auf die auch schon von den obengenannten Verfassern angedeuteten Nachteile der Oberflächenbestimmung durch Farbstoffadsorption aufmerksam, unter anderem auf das langsame und unvollständige Eindiffundieren der großen organischen Moleküle (bei manchen Farbstoffen sogar Kolloidteilchen) in Oxydkörner mit großer innerer Oberfläche. Die von ihnen unternommenen Adsorptionsversuche mit Aceton in wässeriger Lösung scheiterten daran, daß die hinreichend genaue Bestimmung bei der relativ geringen adsorbierten Menge Schwierigkeiten bereitete.

Die Adsorption von Farbstoffen bildet auch ein oft angewandtes Hilfsmittel für die mit dem Studium der Katalyse eng verknüpften Untersuchungen der Reaktion im festen Zustand, die seit langem vor allem von HÜTTIG und von W. JANDER und ihren Mitarbeitern unternommen werden. Dort traten schwer erklärbare Erscheinungen auf, die auf das besondere Verhalten der Farbstoffmoleküle zurückgeführt wurden. Es schien daher wichtig, die Größe der aktiven Oberfläche einiger Oxyde und ihrer Gemische und ihre Änderung beim Erhitzen mit Hilfe der Adsorption eines gelösten Stoffs zu bestimmen, der in Bau und Molekülgröße dem Adsorbens ähnlich ist. Um einen Vergleich mit den Ergebnissen, die mit Hilfe der Adsorption von Farbstoffen erzielt wurden, zu ermöglichen, wurden Oxyde ausgewählt, die von den obengenannten Verfassern schon untersucht worden sind und die ferner auch von besonderem Interesse für die Katalyseforschung sind.

Zur genauen Bestimmung geringer Substanzmengen eignet sich die radioaktive Indikatormethode, die von PANETH und VORWERK[2]) und in letzter Zeit vor allem von KOLTHOFF und Mitarbeitern[3]) zu Adsorptionsmessungen an Kristalloberflächen benutzt wurde. Sie beruht auf dem chemisch vollständig gleichen Verhalten einer radioaktiven Atomart und ihrem inaktiven isotopen Element. Eine Konzentrationsänderung des inaktiven Elements bewirkt also eine ebenso große seines radioaktiven Isotops und kann durch dessen Strahlung

[1]) SCHLEEDE, A., RICHTER, M. und SCHMIDT, W., Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 49. [2]) PANETH, F. und VORWERK, W., Z. physik. Chem. **101** (1922) 445. [3]) KOLTHOFF, J. M. und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **1934** bis **1937**.

bei allen Konzentrationen mit gleicher Genauigkeit bestimmt werden. Da bei der relativ großen Oberflächenaktivität der Oxyde das radioaktive Isotop immer mit im Vergleich zu ihm beträchtlichen Mengen des inaktiven Elements versetzt werden muß, damit nennenswerte Bedeckung der Oberfläche eintritt, treten Schwierigkeiten durch Bildung der sogenannten Radiokolloide[1]) nicht auf. Die Methode ist praktisch auf den Nachweis der Elemente beschränkt, deren radioaktive Isotope bequem meßbare Halbwertszeiten besitzen. In Frage kommt das auch von den obengenannten Verfassern herangezogene und leicht darzustellende Bleiisotop *Th*B (Halbwertszeit 10·6 Stunden). Dadurch war die Verwendung eines Bleisalzes als Adsorptiv gegeben. Als Lösungsmittel für dieses wurde, damit eine Lösung der Adsorbentien so weit wie möglich ausgeschlossen werden konnte, ein organischer Stoff gesucht und schließlich Methanol gewählt, das das Bleinitrat genügend löst, wenn es auch den Nachteil hat, daß es verhältnismäßig schwierig rein darzustellen ist. Die Ergebnisse hängen aber, wie auch die Adsorptionsversuche von SCHWAB und SCHULTES ergeben haben, stark von der Reinheit des Lösungsmittels ab. So zeigte sich schon während der Vorversuche, daß die in verschiedenen Handelsprodukten an demselben Adsorbens adsorbierten Mengen Bleinitrat Abweichungen bis zu 100% aufwiesen. Daraufhin wurde versucht, durch eine mit verschiedenen Methoden vorgenommene Reinigung kurz vor dem Versuch zu einem einheitlichen reinen Produkt zu kommen. Die Werte zeigten aber noch keine genügende Übereinstimmung. Es wurde beobachtet, daß geringe Mengen von Nachläufen bei der Destillation die Adsorption empfindlich störten. Durch Herrn Direktor H. MEHNER von der I. G. Farbenindustrie A.-G., wurde uns dann eine größere Menge eines praktisch 100%igen Methylalkohols (H_2O : 0·025%, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$: 0·003%, Stickstoffverbindungen nicht nachweisbar) freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Mit diesem vor Verunreinigung durch geeignete Aufbewahrung geschützten Produkt waren die Versuche gut reproduzierbar. Das Bleinitrat (Schering-Kahlbaum, rein) wurde noch einmal umkristallisiert, es ergab aber dieselben Werte wie vor der Umkristallisation. Das Bleiisotop *Th*B wurde im elektrischen Feld über einem emanierenden Radiothorpräparat auf einem Platinblech niedergeschlagen. Je nach der Zahl der Einzelversuche pro Tag (4 bis 8) waren 1 bis 2 mg (in Radium-γ-Äquivalenten) erforderlich.

[1]) Näheres siehe: HAHN, O. und WERNER, O., Naturwiss. **17** (**1929**) 961.

Der Versuch verlief so, daß zunächst eine bekannte Menge Bleinitrat mit der salpetersauren Lösung von *Th* B auf dem Wasserbad eingedampft und im Meßkolben in Methanol gelöst wurde. 25 cm³ der Lösung wurden mit dem Adsorbens in Zentrifugengläsern mit eingeschliffenem, nur in der oberen Hälfte gefettetem Stopfen in einem Thermostaten langsam gedreht. Seine Temperatur betrug bei allen Versuchen 25°. Nach dem Zentrifugieren wurden 20 cm³ abgehoben. Da durch die vollständige Adsorption der Folgeprodukte des *Th* B das radioaktive Gleichgewicht gestört wird, muß seine Wiedereinstellung abgewartet werden, die über Nacht praktisch erreicht wird. Gemessen wurde die γ-Strahlenaktivität in willkürlichen Einheiten und zwar wurden die Lösungen unter Berücksichtigung des Aktivitätsabfalls während der Messungen mit dem gleichen Volumen der Ausgangslösung verglichen. Die Differenz zwischen den Aktivitäten der Ausgangslösung und der abgehobenen Lösung dividiert durch die Aktivität der Ausgangslösung gibt dann den Bruchteil an, der adsorbiert wurde. Wegen der Isotopie zwischen dem radioaktiven Blei (*Th* B) und dem wägbaren inaktiven Blei kann daraus die absolute adsorbierte Menge Bleinitrat errechnet werden.

Darstellung der Präparate (1 bis 4).

Für die Darstellung der Präparate wurden verschiedene Methoden versucht. Es seien aber nur die erwähnt, die sich für die Gewinnung von Oxyden mit großer Oberflächenaktivität als geeignet erwiesen.

Präparat 1 (Fe_2O_3). 4 Liter einer $^1/_{30}$ mol. $FeCl_3$-Lösung wurden kalt mit 1%iger NH_3-Lösung gefällt, der Niederschlag bis zur Chlorfreiheit mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft wurde er im elektrischen Ofen 2 Stunden auf 300° erhitzt.

Präparat 2 (ZnO). Zinkcarbonat (Schering-Kahlbaum) wurde 2 Stunden auf 300° erhitzt. Da sich das erhaltene Oxyd beim Zentrifugieren äußerst schwer absetzte, wurde es noch einmal 2 Stunden auf 400° erhitzt.

Präparat 3 (CuO). Aus Kupfernitratlösung wurde durch 1 mol. Ammoncarbonatlösung basisches Kupfercarbonat gefällt, nitratfrei gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft durch zweistündiges Erhitzen auf 300° zersetzt.

Präparat 4 (Cr_2O_3). Aus Chrominitrat analog wie Kupfercarbonat hergestelltes basisches Chromicarbonat wurde im H_2-Strom in 1 Stunde auf 400° gebracht, 2 Stunden erhitzt und im H_2-Strom abgekühlt.

Alle Oxyde wurden gepulvert, durch ein Sieb mit 12300 Maschen/cm^2 gesiebt und danach noch einmal gemischt.

Zum Vergleich der aktiven Oberflächen dieser Präparate sollte nicht ihr Adsorptionsvermögen gegenüber Bleinitrat in stets der gleichen Konzentration, sondern die von der Oberfläche maximal adsorbierbare Bleinitratmenge dienen. Die zu ihrer Bestimmung nötige Schütteldauer und die erforderlichen Konzentrationen mußten also erst durch Versuche bestimmt werden. Die Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der adsorbierten Menge Bleinitrat in Milligramm von der Schütteldauer an Fe_2O_3, zwei Oxydgemischen und einem durch gemeinsame Fällung hergestellten Oxydgemisch, dessen Darstellung weiter unten beschrieben wird. Die Einwaage an Adsorbens betrug wie bei fast allen anderen Versuchen 50 mg.

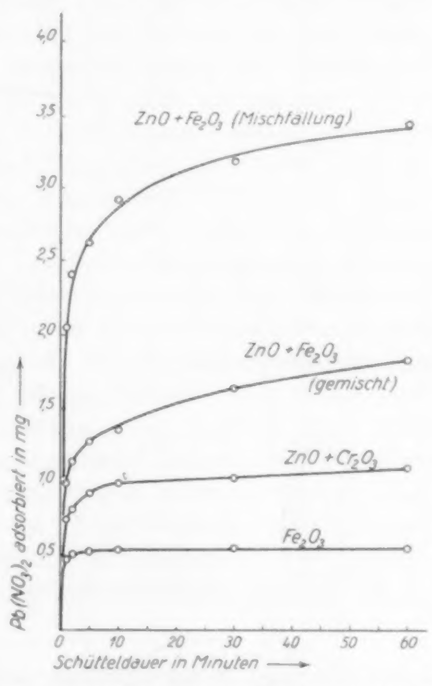


Fig. 1. Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Schütteldauer.

Obwohl die den Adsorbentien angebotenen Mengen Bleinitrat ihren wirksamen Oberflächen ungefähr proportional waren, ist die Sättigung mit wachsender aktiver Oberfläche nach größeren Zeiten verschoben. Trotzdem wurde für die weiteren Versuche eine Schütteldauer von 30 Minuten als hinreichend erachtet, denn bei längerem Schütteln können sekundäre Vorgänge, wie Lösung der Adsorbentien oder Zerfall der Körner, immer stärker in Erscheinung treten und die Ergebnisse verfälschen.

Als zweites wurde die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration der Bleinitratlösung bei gleicher Schütteldauer geprüft. Zur Untersuchung gelangten je 50 mg von ZnO, Fe_2O_3 und einer Mischung aus beiden im Molverhältnis 1 : 1, außerdem auch die Mengen (16·9 mg ZnO und 33·1 mg Fe_2O_3), die dem Gemisch

zugrunde lagen. Auf der Abszisse (Fig. 2) sind die in 25 cm³ Methanol angebotenen, auf der Ordinate die adsorbierten Mengen Bleinitrat in Milligramm aufgetragen.

Die Isothermen zeigen mit steigender Bleinitratkonzentration das Eintreten einer Sättigung. Sie haben also einen Verlauf, der der

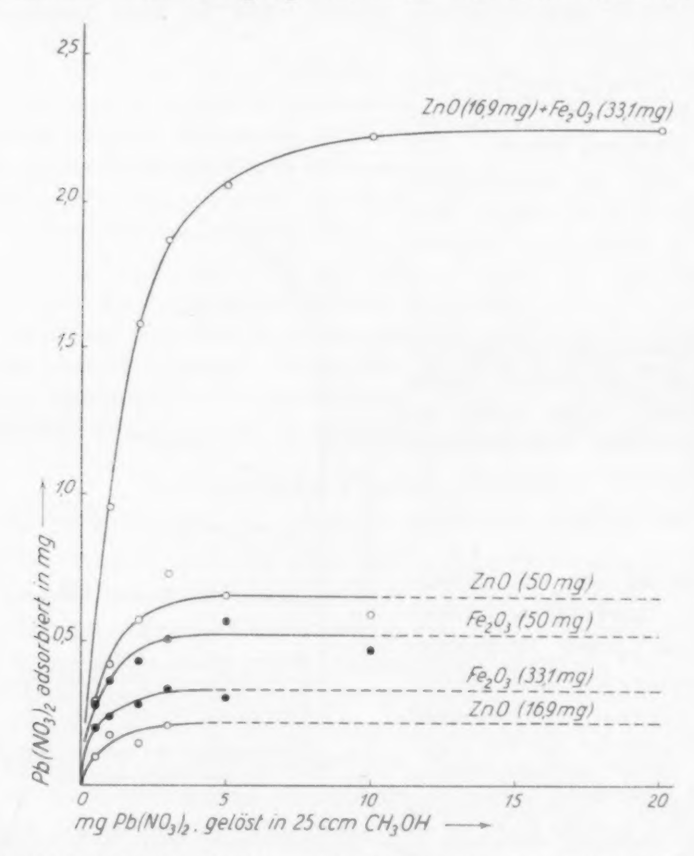


Fig. 2. Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration des Adsorptivs.

von Langmuir aufgestellten Adsorptionsgleichung entspricht. Bei ein und demselben Adsorbens verhalten sich die Sättigungswerte wie die Einwaagen. Dagegen liegt die Isotherme des Gemisches nicht, wie bei Additivität der Adsorptionsvermögen zu erwarten wäre, zwischen denen der Komponenten, sondern es tritt eine bedeutende Verstärkung auf das Vierfache auf. Sie ist wegen des analogen Ver-

haltens von Oxydgemischen bei der Katalyse besonders interessant und wurde daher eingehend untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse, die den Hauptinhalt der Arbeit bilden, werden weiter unten dargestellt. Vorher soll noch die Beschreibung eines Versuchs folgen, der über die Anwendbarkeit der hier entwickelten Adsorptionsmethode entscheiden sollte.

Es wurde zur Klärung der Frage, ob es sich bei den Vorgängen um eine reversible Adsorption handelt, ein Versuch mit ZnO unternommen, das bei Versuchen in wässeriger Lösung zu Umsetzungen Anlaß gegeben hatte. Dreimal je 50 mg ZnO wurden mit 15 cm³ aktiver Bleinitratlösung (0·6 mg enthaltend, eine Menge, die noch nicht zur Sättigung der Oberfläche genügte) 15 Minuten lang geschüttelt. In der ersten Probe wurde nunmehr die adsorbierte Menge zu 0·47 mg bestimmt. Die zweite Probe wurde mit 10 cm³ Methanol verdünnt, die dritte mit 10 cm³ inaktiver Bleinitratlösung (1·4 mg) versetzt, dann wurde 15 Minuten weitergeschüttelt. Die adsorbierten Mengen betrugen jetzt, den nun vorhandenen Konzentrationen entsprechend, 0·37 mg bzw. 0·63 mg. Es besteht also kinetischer Austausch zwischen adsorbierten und gelösten Teilchen. Das Adsorptionsgleichgewicht wird bei einer Änderung der Konzentration nach höheren oder tieferen Werten entsprechend verschoben. Zur Kontrolle der beiden Werte wurden zwei Proben sofort den beiden Endbedingungen ausgesetzt, also mit je 25 cm³ Bleinitratlösung (0·6 mg bzw. 2·0 mg enthaltend) versetzt und 30 Minuten lang geschüttelt. Die adsorbierten Mengen betrugen in guter Übereinstimmung 0·38 mg bzw. 0·61 mg.

Untersuchung der Oxyde und ihrer Gemische bei Zimmertemperatur.

Nach diesen, die Methode betreffenden Versuchen konnten nun die Oxyde auf die beim Mischen auftretenden und schon bei der Aufstellung der Isothermen (Fig. 2) bemerkten Erscheinungen hin genauer untersucht werden. Aus den obengenannten vier Oxyden wurden Gemische in verschiedenen Gewichtsverhältnissen hergestellt und ebenso wie die reinen Komponenten auf ihr Adsorptionsvermögen geprüft. Die Einwaage betrug 50 mg, auf der Abszisse in Fig. 3 sind die darin enthaltenen Gewichtsteile der Komponenten in Prozenten angegeben, auf der Ordinate die adsorbierten Mengen Bleinitrat in Milligramm. Den Adsorbentien wurde soviel angeboten, daß die angegebenen Werte praktisch die Sättigungswerte der Isothermen darstellen.

Fig. 3e zeigt noch einmal die bedeutende Verstärkung des Adsorptionsvermögens nach dem Mischen von *ZnO* und Fe_2O_3, diesmal in Abhängigkeit von den Gewichtsverhältnissen der Mischungen. Die bei der Aufstellung der Isothermen von reinem *ZnO* und Fe_2O_3 und der Mischung aus beiden im Molverhältnis 1 : 1 (33·8 Gewichtsproz. *ZnO*, 66·2 Gewichtsproz. Fe_2O_3) erhaltenen Sättigungswerte (Fig. 2) sind in Fig. 3e ebenfalls eingetragen. Eine Verstärkung tritt auch, allerdings in weniger starkem Maße, an Gemischen von *ZnO* und Cr_2O_3 auf. An den anderen Systemen konnte keine oder nur eine äußerst geringe gegenseitige Beeinflussung festgestellt werden. Bei der quantitativen Auswertung der Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß es dabei auf den Vergleich der Adsorptionsvermögen gleicher Mole und nicht gleicher Gewichtsmengen ankommt. Da das Adsorptionsvermögen der einzelnen Präparate durch die Sättigungswerte ihrer Isothermen ausgedrückt ist, kann eine Umrechnung wegen ihrer Proportionalität mit der Gewichtsmenge des Adsorbens erfolgen. Sie ergibt dann z. B. für das Fe_2O_3 ein viel höheres wahres Adsorptionsvermögen als für das *ZnO*. Da sich aber die Gestalt der Kurven sonst nicht wesentlich ändert, wurde die Auftragung der direkt erhaltenen Werte beibehalten. An den beiden Systemen *ZnO* | Fe_2O_3 und *ZnO* | Cr_2O_3 zeigt sich, daß zur Erreichung des maximalen Adsorptionsvermögens (bei 28 % *ZnO* im Gemisch mit Fe_2O_3 bzw. 12 % *ZnO* im Gemisch mit Cr_2O_3) die Komponenten in ähnlichen Gewichtsverhältnissen gemischt werden müssen, in denen auch bei

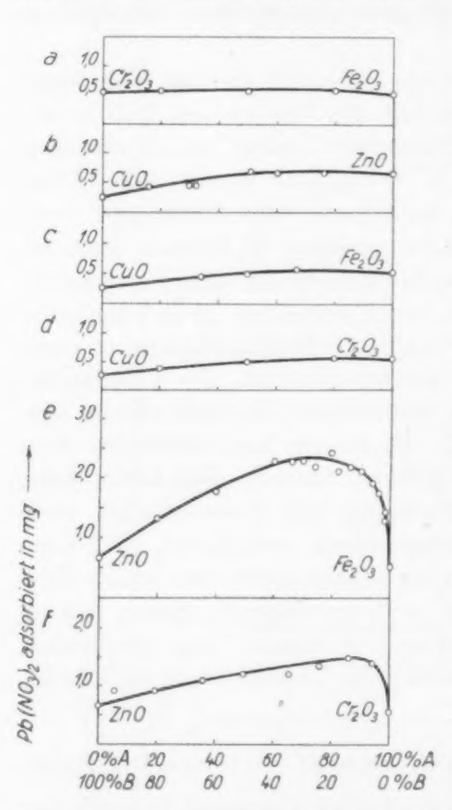


Fig. 3. Adsorptionsvermögen einiger Oxydgemische in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

Mischkatalysatoren das Maximum der katalytischen Aktivität auftritt. Die Kurven weisen also ein ähnliches Bild auf wie die von MITTASCH[1]) für die Wirksamkeit von Mischkatalysatoren angegebenen, und bei den Beziehungen zwischen Adsorption und Katalyse liegt es nahe, als Ursachen für die hier auftretenden Verstärkungen Parallelerscheinungen anzunehmen. In einer Reihe von Arbeiten hat H. TAYLOR die mit der Katalyse verknüpften Adsorptionserscheinungen untersucht und dabei bestimmte Vorstellungen über den Bau der Oberfläche aktiver Körper entwickelt. Zieht man diese zur Erklärung der oben beschriebenen Verstärkung der Adsorptionsfähigkeit der Oyxde heran, so ergibt sich folgendes Bild. An der Oberfläche der reinen Oxyde besteht eine Anzahl qualitativ verschieden aktiver Zentren. Von diesen wird eine bestimmte Anzahl energetisch geeigneter Stellen von dem Bleinitrat besetzt. Eine Erhöhung der Adsorption nach dem Mischen kann nun verschiedene Ursachen haben.

1. Durch eine Vergrößerung der Oberfläche werden neue aktive Stellen freigelegt. 2. Die geometrische Oberfläche bleibt erhalten, aber durch das Mischen werden Stellen, die bisher für die Adsorption des Bleinitrats energetisch nicht geeignet waren, aktiviert. Nur durch eine eingehende Untersuchung konnte eine Entscheidung zwischen den beiden Fragen getroffen werden. Es wurde versucht, diese durch die Bestimmung des Einflusses herbeizuführen, den die Erhitzung auf die aktiven Stellen und damit auf das Adsorptionsvermögen der Oxyde und ihrer Gemische ausübt. Dabei tritt die Frage nach der Reaktionsmöglichkeit zwischen den Oxyden auf. Cr_2O_3 und Fe_2O_3 bilden unbeschränkt feste Lösungen miteinander. Bei dem System $CuO | ZnO$ konnten WAGNER, SCHWAB und STAEGER[2]) keine Mischkristall- oder Verbindungsbildung beobachten, SCHWAB und SCHULTES[3]) mit Hilfe der Farbstoffadsorption keine Oberflächenvergrößerung nach dem Mischen feststellen. CuO bildet mit Fe_2O_3 bzw. Cr_2O_3 Verbindungen verschiedener Zusammensetzung. ZnO dagegen tritt mit Fe_2O_3 bzw. Cr_2O_3 im Molverhältnis 1 : 1 zusammen unter Bildung von Spinellen. Diese beiden Systeme sind von HÜTTIG[4]) und von JANDER[5]) beim Studium der Reaktionen im festen Zustand

---

[1]) MITTASCH, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 13. [2]) WAGNER, G., SCHWAB, G. M. und STAEGER, R., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 439. [3]) SCHWAB, G. M. und SCHULTES, H., loc. cit. [4]) HÜTTIG, G., Z. Elektrochem. **41** (1935) 527. [5]) JANDER, W. und WEITENDORF, K. F., Z. Elektrochem. **41** (1935) 435.

genau untersucht worden, unter anderem auch das Verhalten der Gemische bei der Sorption von Farbstoffen.

Beim Vergleich der hier erhaltenen Ergebnisse mit den bei der Sorption von Farbstoffen erzielten, ergeben sich Unterschiede. HAMPEL[1]) verglich an nach Vorschriften von HÜTTIG hergestellten Präparaten das Sorptionsvermögen eines Gemischs von ZnO und Cr_2O_3 (Molverhältnis 1 : 1) mit dem der Komponenten gegenüber Farbstoffen verschiedener Dispersität (kolloid bis molekulardispers) und stellte nicht nur keine Verstärkung sondern sogar eine Abschwächung fest, die aber mit steigendem Dispersitätsgrad des Farbstoffs abnahm. Danach ließe sich das abweichende Verhalten durch die beträchtlichen Größenunterschiede zwischen den Molekülen bzw. Ionen der Farbstoffe und denen der anorganischen Verbindung erklären. Aber auch die angewandten Präparate sind nicht vergleichbar, denn wie die weiteren Untersuchungen ergaben, ist die Verstärkung von der Temperatur der thermischen Vorbehandlung der Oxyde abhängig. So blieb bei einer der von HAMPEL verwendeten weitgehend ähnlichen Oxydmischung die Verstärkung auch gegenüber Bleinitrat aus.

Untersuchung der Oxyde und ihrer Gemische auf ihr Verhalten nach thermischer Behandlung.

1. Das System $ZnO | Fe_2O_3$. Damit die zwischen den beiden Oxyden eintretende Reaktion vollständig zu Ende gehen konnte, wurde als Mischungsverhältnis der Oxyde nicht das mit maximaler Verstärkung, sondern dasjenige gewählt, in dem die Komponenten zur Verbindung zusammentreten. Als erstes wurden Mischungen aus ZnO und Fe_2O_3 im Molverhältnis 1 : 1 auf ihr Adsorptionsvermögen nach dem Erhitzen auf bestimmte Temperaturen untersucht. Damit die durch die Reaktion in dem Gemisch unter Umständen eintretenden Änderungen scharf von den durch das Erhitzen auch an den ungemischten Komponenten verursachten Änderungen des Adsorptionsvermögens getrennt werden konnten, wurden die Oxyde auch einzeln auf die betreffenden Temperaturen erhitzt und nach der Erhitzung gemischt. Es ergaben sich so zwei Reihen von Präparaten mit gleicher Temperaturbehandlung und gleicher Zusammensetzung, mit dem einen Unterschied, daß nur den Präparaten der einen Reihe Gelegenheit zur Reaktion gegeben worden war. Ferner wurden noch die erhitzten

[1]) HAMPEL, J., Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 297.

reinen Oxyde ungemischt auf ihr Adsorptionsvermögen geprüft, damit die beim Mischen auftretende Verstärkung auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur der Vorbehandlung der Komponenten untersucht werden konnte.

Die bei einer bestimmten Temperatur herzustellenden Präparate wurden gleichzeitig im elektrischen Ofen in kleinen Tiegeln aus

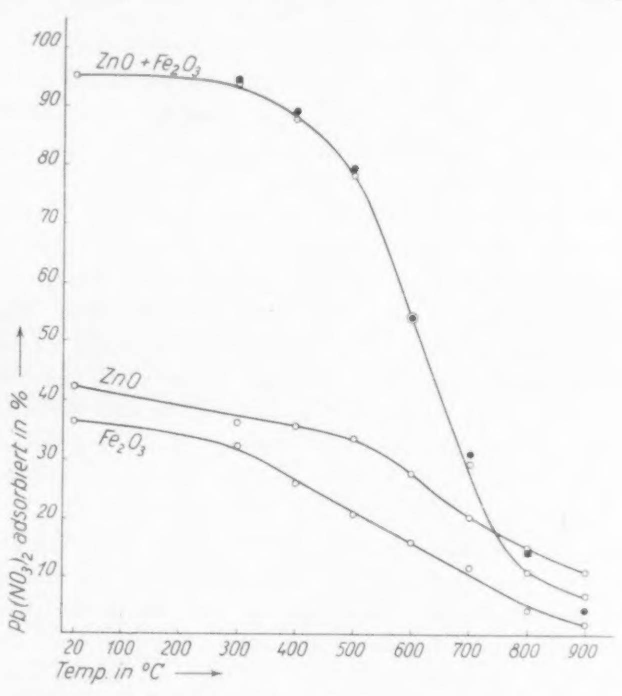


Fig. 4. Adsorptionsvermögen von aktivem *ZnO* und Fe_2O_3 und ihrer molekularen Gemische in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung.

unglasiertem Porzellan 2 Stunden lang erhitzt und im Exsiccator bis zu ihrer Verwendung aufbewahrt. Die Einwaage betrug wie bei allen jetzt folgenden Versuchen 50 mg, die Konzentration des Bleinitrats wurde zunächst beliebig gewählt. In den 25 cm³ Methanol, in denen geschüttelt wurde, war 1 mg gelöst, die Menge genügte bei den meisten Präparaten nicht zur Bestimmung der Sättigungswerte. Die Angabe der adsorbierten Menge erfolgt daher in Prozenten. Auf der Abszisse (Fig. 4) sind die zur Erhitzung gewählten Temperaturen eingetragen, wobei das Adsorptionsvermögen der Ausgangs-

präparate bei 20° vermerkt ist. Bei 900° fingen die Oxyde an so stark zusammenzubacken, daß auf ein Erhitzen auf höhere Temperaturen verzichtet wurde, denn ein erneutes Pulvern nach der Erhitzung hätte unerwünschte Oberflächenänderungen hervorrufen können. Bei den reinen ungemischten Oxyden hat, wie die beiden unteren Kurven der Fig. 4 zeigen, die Erhitzung einen Abfall des Adsorptionsvermögens zur Folge. Dieser ist wegen der bei der Erhitzung durch Rekristallisation erfolgenden Verminderung der aktiven Stellen verständlich. Die obere Kurve gibt das Verhalten der Gemische wieder. Sie zeigt, daß die durch das Mischen verursachte bedeutende Verstärkung des Adsorptionsvermögens auch nach Vorbehandlung der Komponenten bei höheren Temperaturen auftritt. Sie nimmt aber dauernd ab und ist bei 800° praktisch verschwunden. Die als Gemisch erhitzten Präparate (durch ● gekennzeichnet) zeigen genau dasselbe Verhalten wie die nach dem Erhitzen der Komponenten auf dieselben Temperaturen aus ihnen hergestellten Mischungen gleicher Zusammensetzung. Das Adsorptionsvermögen ist also durch die Reaktion nicht verändert worden. Diese muß vor 700° stattgefunden haben; denn bei dieser Temperatur war eine verhältnismäßig große Menge des Reaktionsprodukts $ZnFe_2O_4$ durch Farbänderung des betreffenden Präparats und Auftreten der Röntgeninterferenzen des Spinells feststellbar. Bei dem auf 900° erhitzten Gemisch waren die Linien der Ausgangskomponenten schon fast verschwunden. Der Nachweis besonders aktiver Zwischenstufen vor der röntgenographisch nachweisbaren Spinellbildung und damit bedeutende Abweichungen der beiden Kurven voneinander war nun nach den Untersuchungen von Jander und von Hüttig an demselben System unwahrscheinlich. Die genannten Verfasser hatten Mischungen von derselben hier angewandten Zusammensetzung verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und mit Hilfe der Farbstoffsorption keine bzw. nur unbedeutende Erhöhungen der Adsorptionsfähigkeit durch die Reaktion feststellen können. Wie hier zeigte sich deutlich nur ein Abfall des Adsorptionsvermögens mit steigender Temperatur.

Zur Kennzeichnung des Adsorptionsvermögens der Präparate wurde hier zunächst wie bei den obengenannten Verfassern ihre Adsorptionsfähigkeit in einer Lösung von ein und derselben Konzentration herangezogen, ohne daß dabei auf vollständige Bedeckung der aktiven Stellen geachtet wurde. Ein Vergleich der Adsorbentien durch Bestimmung der maximal adsorbierbaren Bleinitratmenge, wie

der an den Mischungen in Fig. 3 durchgeführte, bereitet bei der hier erforderlichen großen Anzahl von Messungen in viel größeren Konzentrationsbereichen einige experimentelle Schwierigkeiten. Wie aus den Isothermen in Fig. 2 hervorgeht, sind nur die adsorbierten Mengen praktisch als Sättigungswerte anzusehen, die weniger als 20% der angebotenen Menge betragen. Andererseits lassen sich adsorbierte Mengen unter 5% wegen der dann auftretenden geringen Aktivitätsunterschiede der Lösungen nur mit Hilfe größerer Mengen *Th*B genau bestimmen. Da nicht immer eine genügende Anzahl von Präparaten vorhanden ist, die zur genauen Bestimmung der Sättigungswerte ungefähr die gleiche Konzentration verlangen, tritt eine Verringerung der Anzahl der in einer Messerie bestimmbaren Werte ein, wenn man nicht die Konzentration des Bleinitrats den Adsorptionsvermögen der einzelnen Präparate anpaßt. Das wird aber durch folgende Tatsache erschwert. Wie besondere Versuche ergaben, muß zur Vermeidung größerer Fehler das radioaktive Blei in dem Methylalkohol in einer durch gemeinsames Eindampfen vorgenommenen Mischung mit inaktivem Bleinitrat gelöst werden. Aus dieser Ausgangslösung läßt sich die Herstellung gleicher Volumina Bleinitratlösung verschiedenen Gesamtbleigehalts aber gleichen Gehalts an radioaktivem Blei nur durch umständliches Mischen herbeiführen, das sich aber bei der starken Verdampfung des Methanols und seiner Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit nicht empfiehlt. Andererseits konnte auf den gleichen Gehalt an radioaktivem Blei bei der Messung aus praktischen Gründen nicht verzichtet werden. Daher wurden innerhalb einer Messerie nur die Präparate mit annähernd gleicher Oberflächenaktivität bei einer bestimmten zur Sättigung genügenden Konzentration untersucht. Werte, die nicht zwischen 20% und 5% lagen, also den oben beschriebenen Anforderungen auf Genauigkeit nicht entsprachen, mußten verworfen werden. Trotz dieser Schwierigkeiten scheint es aber, wie die weiteren Versuche zeigen werden, doch ratsam, zum Vergleich aktiver Oberflächen diese durch vollständige Bedeckung der aktiven Stellen mit dem Adsorptiv zu bestimmen.

Die veränderte Bestimmungsmethode wurde noch einmal auf das System $ZnO \mid Fe_2O_3$ angewandt. Damit Aussagen über die Reproduzierbarkeit der hier aufgetretenen Verstärkungen gemacht werden konnten, wurden nicht die alten Präparate verwendet, sondern neue unter teilweise veränderten Bedingungen hergestellt. Da es wichtig

erschien, auch einmal ein durch gemeinsame Fällung entstandenes besonders inniges Oxydgemisch auf seine Adsorptionsfähigkeit und sein Verhalten nach dem Erhitzen zu untersuchen, wurde auch ein solches Präparat dargestellt.

Darstellung der Präparate (5, 6 und 7).

0·1 mol. Zinknitratlösung, 0·2 mol. Eisennitratlösung und eine Mischung aus beiden zu gleichen Teilen wurden bei Zimmertemperatur zu der berechneten Menge 0·1 mol. NH_3-Lösung gegeben, die Niederschläge durch Dekantieren gewaschen, an der Luft getrocknet und dann 2 Stunden bei 300° erhitzt.

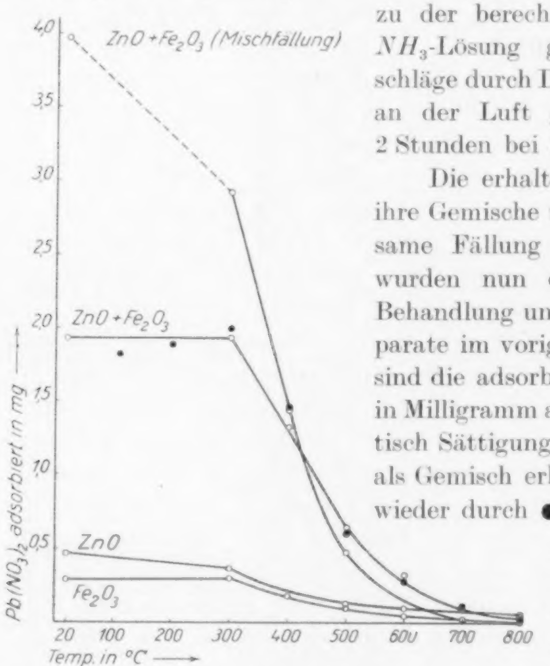


Fig. 5. Adsorptionsvermögen von aktivem ZnO und Fe_2O_3 und ihrer molekularen Gemische in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung.

Die erhaltenen einzelnen Oxyde, ihre Gemische und das durch gemeinsame Fällung entstandene Produkt wurden nun derselben thermischen Behandlung unterworfen wie die Präparate im vorigen Versuch. In Fig. 5 sind die adsorbierten Mengen diesmal in Milligramm angegeben, da sie praktisch Sättigungswerte darstellen. Die als Gemisch erhitzten Präparate sind wieder durch ● gekennzeichnet. Die Ergebnisse zeigen zunächst, daß die neuen Präparate nicht mehr dasselbe absolute Adsorptionsvermögen aufweisen, wie die alten, was aber wegen der verschiedenen Herstellungsarten der Präparate verständlich ist. Die Verstärkung nach dem Mischen der Oxyde tritt wieder in bedeutendem Maße auf. [Sie konnte übrigens auch an einem Präparat festgestellt werden, das durch Mischung von ZnO (Präparat 2) mit einem durch Erhitzen von Eisen (II)-oxalat auf 400° hergestellten Fe_2O_3 entstanden war; bei Verwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel für das Bleinitrat trat sie ebenfalls auf.] Die Kurven für die reinen Oxyde zeigen wieder den Abfall des

Adsorptionsvermögens mit zunehmender Rekristallisation. Diesmal ist aber deutlich erkennbar, daß bis zu der Temperatur von 300°, die bei der Herstellung der Oxyde angewendet werden mußte, das Adsorptionsvermögen gar nicht oder nur wenig sinkt, da die bei dieser Temperatur mögliche Rekristallisation beim zweistündigen Erhitzen schon weitgehend eingetreten ist. Die Verdeckung dieser Erscheinung bei den vorhergehenden Untersuchungen ist auf die Verzerrung der Kurven zurückzuführen, die bei Verwendung einer Bleinitratlösung geringerer und erst bei kleiner werdender Oberflächenaktivität zur Sättigung genügender Konzentration auftreten muß, da die einzelnen Punkte ganz verschiedenen Gebieten der Isothermen angehören. (Dies zeigt sich am besten an den *ZnO*-Kurven in Fig. 4 und Fig. 7, die das Verhalten desselben Präparats darstellen.) Die Gemische zeigen qualitativ dasselbe Bild wie in Fig. 4. Mit stark einsetzender Rekristallisation der Komponenten bei 300° nimmt die Verstärkung ab, bis wieder bei 800° praktisch Additivität im Adsorptionsvermögen besteht. Die Reaktion zwischen den Oxyden (an denselben Farberscheinungen wie im ersten Versuch erkennbar) übt auch bei den neuen Präparaten keinen Einfluß auf die Adsorptionsfähigkeit aus. Eine Mischung von Fe_2O_3 mit wenig *ZnO* (2 Gewichtsproz.), die wegen der geringeren Verstärkung natürlich quantitativ eine kleinere Adsorptionserhöhung aufwies, zeigte bei den obengenannten Temperaturen dieselben Erscheinungen. Auch hier konnte kein Einfluß der Reaktion festgestellt werden.

Das durch gemeinsames Fällen von $Zn(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ hergestellte und thermisch genau wie die reinen Hydroxyde behandelte dunkelbraune Präparat weist ein besonders hohes Adsorptionsvermögen auf, das aber rasch absinkt. Das beruht darauf, daß die Spinellbildung hier schon bei tieferen Temperaturen durch die ganze Masse hindurch eintritt, wie röntgenographische Untersuchungen von HILPERT[1]) an ähnlich hergestellten Präparaten zeigten.

Bevor die Untersuchungen an dem System $ZnO | Fe_2O_3$ ihren Abschluß fanden, wurde noch die Reaktion zwischen *ZnO* und Fe_2O_3, die hoch erhitzt worden waren, verfolgt. Dadurch sollte die beim Mischen der aktiven Oxyde auftretende Verstärkung der Adsorptionsfähigkeit von der Untersuchung ausgeschlossen werden, da sie durch die Reaktion ausgelöste Oberflächenänderungen verdeckt haben

[1]) HILPERT, S. und WILLE, A., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 291.

konnte. Die Präparate 5 und 6 wurden zu diesem Zweck 2 Stunden auf 800° erhitzt, aus ihnen Gemische im Molverhältnis 1 : 1 hergestellt und diese sowohl wie ihre Komponenten der oben beschriebenen zweistündigen Behandlung bei bestimmten Temperaturen ausgesetzt. Das Verhalten der Präparate ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die in Fig. 5 bei 800° und in Fig. 6 bei 20° eingetragenen Werte entsprechen also identischen Präparaten. Durch die erneute Temperaturbehandlung bis 800° wird das Adsorptionsvermögen der reinen Oxyde nicht mehr verändert, da sie durch die schon einmal erfolgte Erhitzung auf 800° durch eine stabile Oberfläche ausgezeichnet sind. Eine Verstärkung durch bloßes Vermischen tritt bei keiner Temperatur auf. Die Reaktion machte sich wieder an dem auf 700° erhitzten Präparat durch eine diesmal nicht so intensive Farbänderung bemerkbar. Bei davor liegenden Temperaturen zeigt sich eine äußerst

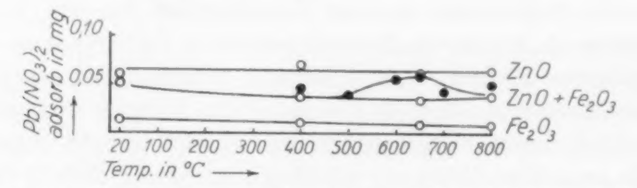


Fig. 6. Adsorptionsvermögen von stark erhitztem *ZnO* und Fe_2O_3 und ihrer molekularen Gemische in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung.

schwache aber außerhalb der Fehlergrenzen liegende Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit. Die Geringfügigkeit dieses Effekts läßt vermuten, daß er bei Verwendung schwach erhitzter Präparate durch die bei dem Vermischen entstehende bedeutend größere Erhöhung des Adsorptionsvermögens verdeckt wird.

Bevor nun die bei der Temperaturbehandlung der Präparate aufgetretenen Erscheinungen zur Deutung der bei Zimmertemperatur nach dem Mischen festgestellten Verstärkung herangezogen werden, soll noch die Untersuchung des zweiten Systems, in dem ebenfalls eine Verstärkung auftrat, beschrieben werden.

2. Das System $ZnO | Cr_2O_3$. Das System $ZnO | Cr_2O_3$ wurde mit denselben oben beschriebenen Methoden untersucht wie das System $ZnO | Fe_2O_3$ Nach den schon von Jander und von Hampel aufgestellten Sorptionskurven war hier das Auftreten besonders aktiver Zwischenstufen zu erwarten. Verwendet wurden die Präparate 2 und 4. Die reinen Oxyde und ihre Gemische im Molverhältnis 1 : 1

wurden zur Vermeidung von Chromatbildung zunächst im Stickstoffstrom erhitzt. Die Verwendung von Wasserstoff sollte wegen der bei höheren Temperaturen möglichen Reduktion des *ZnO* vermieden werden. Die Präparate wurden schnell auf die betreffende Temperatur gebracht und nach 2 Stunden im Gasstrom abgekühlt. Wegen ungenügender Entfernung des im Stickstoff enthaltenen Sauerstoffs durch $CrCl_2$-Lösung zeigten aber die zwischen 250° und 400° erhitzten Gemische eine so beträchtliche Chromatbildung, daß die Erhitzung der Gemische bis 520° im Wasserstoffstrom unter gleichen Bedingungen wiederholt wurde. Beide Präparatereihen wurden auf ihr Adsorptionsvermögen untersucht (Fig. 7). Die reinen Oxyde zeigen ab 400° (der Darstellungstemperatur) einen stärker einsetzenden Abfall des Adsorptionsvermögens, der durch die Rekristallisation bedingt ist. Das auf 1000° erhitzte Cr_2O_3 wies immer

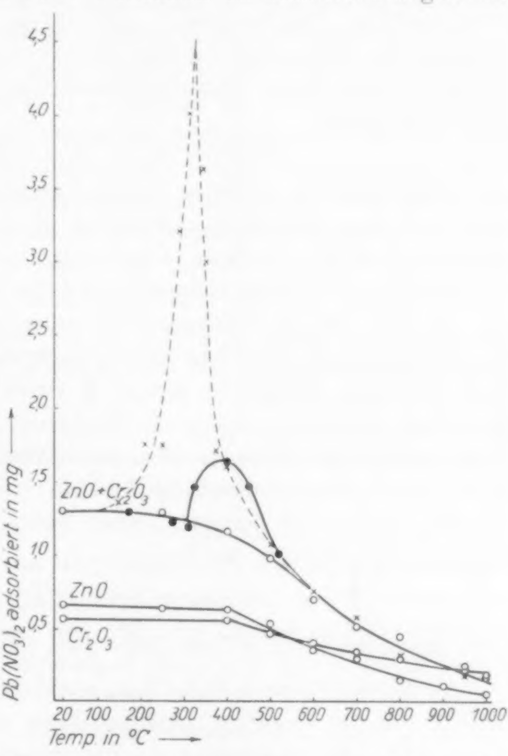


Fig. 7. Adsorptionsvermögen von aktivem *ZnO* und Cr_2O_3 und ihrer molekularen Gemische in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung.

noch eine ganz besonders große Feinheit auf, die sich deutlich im Adsorptionsvermögen ausprägte. Dieses ist im Verhältnis zu dem auf dieselbe Temperatur erhitzten *ZnO* und dem noch leichter rekristallisierenden Fe_2O_3 (Fig. 5) verhältnismäßig hoch. Die Mischungen aus den auf verschiedene Temperaturen erhitzten Komponenten (ebenfalls durch ○ bezeichnet) zeigen auch noch bei höheren Temperaturen eine Verstärkung. Diese nimmt erst bei 1000° ihr Ende. Ein ganz anderes Verhalten, das besonders im Gegensatz zu dem vorher untersuchten

System ZnO/Fe_2O_3 steht, zeigen in ihrem Verlauf die Kurven der als Gemisch erhitzten Oxyde. In der durch starke Chromatbildung ausgezeichneten Reihe von Präparaten (durch × bezeichnet), besitzen die zwischen 200° und 500° erhitzten ein besonders erhöhtes Adsorptionsvermögen. Dieses steigt und sinkt genau mit wachsendem und abnehmendem Chromatgehalt, wie an der Gelbfärbung des sauren Auszugs der Präparate deutlich beobachtet werden konnte. Damit erscheint es als sicher, daß diese Änderung der Adsorptionsvermögen auf die Reaktion

$$2\,ZnO + Cr_2O_3 + {}^3/_2\,O_2 = 2\,ZnCrO_4$$

zurückzuführen ist, wobei es zunächst gleichgültig ist, ob es sich auch hier noch um eine reine Adsorption des Bleinitrats handelt. Die Ergebnisse stehen auch in Übereinstimmung mit der Feststellung von JANDER und WEITENDORF[1]), daß die Bildung von Zinkchromat bei ziemlich tiefen Temperaturen einsetzt und daß bei höheren Temperaturen ein Zerfall in Zinkchromit stattfindet. Die in Wasserstoff erhitzten Präparate (durch ● bezeichnet) zeigen hinsichtlich ihres Adsorptionsvermögens ein Maximum bei 400°. Es gleicht nach Lage und Größenordnung dem, das JANDER und WEITENDORF mit Hilfe der Sorption von Methylenblau bei der Bildung von Zinkchromit festgestellt haben. Diese Erhöhung des Adsorptionsvermögens wird also den der Reaktion

$$ZnO + Cr_2O_3 = ZnCr_2O_4$$

vorangehenden aktiven Zwischenstufen zuzuschreiben sein.

Auch beim System ZnO/Cr_2O_3 wurde ebenso wie bei dem System ZnO/Fe_2O_3 die Reaktion zwischen hoch erhitzt gewesenen Oxyden untersucht. Im Gegensatz zu der Reaktion zwischen den oberflächenreichen, aktiven Oxyden, die sich durch Farbänderung in grau ab 600° bemerkbar machte, trat die zwischen den hocherhitzten (Präparat 2 und Präparat 4 2 Stunden auf 1000°) bei bedeutend höheren Temperaturen auf (sehr schwache Farbänderung bei 850°). Bei dieser nach den oben beschriebenen Methoden untersuchten Reaktion konnten keine aktiven Zwischenstufen festgestellt werden. Anscheinend ist durch die Vorbehandlung der Oxyde die Reaktion in das Gebiet verschoben, in dem nach HÜTTIG die Lebensdauer der Zwischenzustände so kurz ist, daß sie nicht mehr erfaßt werden

[1]) JANDER, W. und WEITENDORF, K. F., loc. cit.

können. Solche Einflüsse auf die Reaktionsfähigkeit sind bekannt und vor allem von HEDVALL[1]) untersucht worden.

Die Art der Herstellung, besonders die dabei angewandten Temperaturen, üben, wie die Versuche zeigten, auf das Adsorptionsvermögen der einzeln erhitzten und dann gemischten Oxyde einen großen Einfluß aus. Zu dessen näherer Untersuchung wurden noch weitere Versuche unternommen. Dabei zeigte eine Mischung aus hocherhitztem ZnO (Präparat 2, 2 Stunden auf 1000°) mit schwach erhitztem, aktivem Cr_2O_3 (Präparat 4) noch eine Verstärkung hinsichtlich des Adsorptionsvermögens; ein Gemisch aus aktivem ZnO (Präparat 2) mit hocherhitztem Cr_2O_3 (Präparat 4, 2 Stunden auf 1000°) dagegen, wie schon bei dem Vergleich mit den Ergebnissen von HAMPEL angedeutet wurde, reine Additivität. Es wurde also zweimal die gleiche Temperaturbehandlung nur mit Vertauschung der Komponenten durchgeführt, das Ergebnis zeigt, daß schon die starke Erhitzung nur einer Komponente die Verstärkung zum Verschwinden bringen kann.

Deutung der beim Mischen auftretenden Verstärkung des Adsorptionsvermögens der Oxyde ($ZnO + Fe_2O_3$ und $ZnO + Cr_2O_3$).

Die oben beschriebenen Untersuchungen an den thermisch behandelten Präparaten ergeben die Möglichkeit, die bei dem Mischen zur Verstärkung führenden Vorgänge durch die von TAYLOR entwickelten Vorstellungen über den Bau von Katalysatoroberflächen eingehend zu beschreiben. Außerdem wurden noch die von HÜTTIG und von JANDER aufgestellten Theorien über den Verlauf von Reaktionen im festen Zustand zur Erklärung herangezogen. Nach JANDER, dessen Anschauungen im wesentlichen mit denen von HÜTTIG übereinstimmen, können bei Berührung zweier Kristallarten Gitterbausteine der Oberfläche der einen Komponente durch die Wärmeschwingungen in die Wirkungssphäre der Oberfläche der anderen Komponente kommen und dort adsorbiert werden, was zur Bildung einer Art Adsorptionsverbindung führt. Da von dieser ersten Reaktionsstufe nur die Oberflächenbausteine betroffen sind, können zwar die spezifischen Eigenschaften der Oberfläche (z. B. katalytische Aktivität) aber nicht ihre durch die geometrische Gestalt der Teilchen bedingte Größe verändert werden. Daher machen sich von solchen

[1]) Siehe z. B. die Zusammenfassung in: Z. angew. Ch. **49** (1936) 875.

Größenänderungen herrührende Erscheinungen noch nicht bemerkbar, unter anderem wurde keine Verstärkung bei der Adsorption von Farbstoffen festgestellt. Dagegen scheinen nach den hier beschriebenen Untersuchungen anorganische Moleküle und Ionen in Lösung ähnlich wie Gase geeignet, die bei der Oberflächenreaktion entstehende Aktivierung der Oberfläche anzuzeigen. Daher können auf Grund der vorliegenden Ergebnisse die theoretischen Vorstellungen über die Oberflächenreaktion noch ergänzt werden. Das gegenüber Bleinitrat ganz verschiedene Verhalten von Mischungen aus schwach erhitzten bzw. hoch erhitzten Oxyden zeigt, daß die Aktivierung durch Oberflächenreaktion in nennenswertem Maße nur dann eintritt, wenn die Oberfläche noch durch aktive Stellen ausgezeichnet ist. Gerade die aktivsten mit wenig Valenzen gebundenen Atome werden sich am leichtesten vom Gitterverband lösen können. Ihre Anlagerung bzw. Reaktion an der anderen Komponente wird durch deren Oberflächenaktivität ebenfalls begünstigt werden. Bei der durch das Erhitzen herbeigeführten Rekristallisation begeben sich die aktiven Atome in stabilere Lagen und die Verstärkung bei dem danach erfolgten Vermischen nimmt ab.

Nach diesen Vorstellungen gehen die Vorgänge in festem Zustande vor sich und es entsteht nun die Frage, ob sie durch das bei der Adsorption in Lösungen erforderliche flüssige Medium beeinflußt werden. Versuche mit Mischungen, deren Komponenten einerseits stundenlang in trockenem Zustand gemischt worden waren, andererseits erst beim Adsorptionsversuch miteinander in Berührung kamen, gaben auch schon nach 1 Minute Schütteldauer völlig übereinstimmende Resultate. Da die Oberflächenreaktion sicher mit großer Geschwindigkeit verläuft, läßt sich diese Frage wohl nicht auf solche Weise klären, ebensowenig wie durch einen Versuch, bei dem Fe_2O_3 in Methylalkohol untersucht wurde, in dem das ZnO eine bestimmte Zeit geschüttelt und dann durch Zentrifugieren entfernt worden war. Auch hier trat eine, allerdings geringere Erhöhung der Adsorption ein. Man kann annehmen, daß eine kleine aber genügende Anzahl von ZnO-Molekülen (und zwar wieder die aktiven freiliegenden Bausteine) in Lösung gegangen ist, die dann ebenfalls die Reaktion eingehen konnten. Jedenfalls zeigen auch diese Versuche wieder, daß die Reaktion zunächst auf die Oberfläche beschränkt ist. Deren absolute Größe und die damit verbundene Zahl der aktiven Stellen hat sich nicht verändert. Die Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit

ist daher einer qualitativen Verbesserung der vorhandenen aktiven Stellen zuzuschreiben.

Von einer bestimmten Temperatur ab, bei der Platzwechsel der Bausteine im Gitter eintreten kann, ist die Möglichkeit zur Diffusion der Komponenten ineinander gegeben und die Bildung einer Schicht des Reaktionsprodukts in aufgelockertem und ungeordnetem Zustand möglich. Damit ist eine Vergrößerung der Oberfläche und eine Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit gegenüber Farbstoffen verbunden, wie die Untersuchungen von Hüttig und von Jander ergeben haben. Auch bei der hier durchgeführten Adsorption von Bleinitrat zeigte sich der Beginn der zweiten Periode der Reaktion und zwar bei dem System $ZnO \mid Cr_2O_3$ ziemlich scharf zwischen 310° und 325°. Hüttig und seine Mitarbeiter setzten ihn auf Grund ihrer Ergebnisse auf 350° an. An dem System $ZnO \mid Fe_2O_3$ konnte in Übereinstimmung mit Hüttig nur eine äußerst geringe Erhöhung des Adsorptionsvermögens als Folge der durch den Platzwechsel ermöglichten Diffusion festgestellt werden. Ihr Beginn bei etwa 500° (Fig. 6) steht ebenfalls in Übereinstimmung mit dem von Hüttig auf etwa 520° angesetzten. Aus den bei Verwendung schwach erhitzter, aktiver Oxyde erhaltenen Resultaten (Fig. 5) läßt sich ein Einfluß der Diffusionsperiode nicht direkt ablesen, weil er anscheinend gegenüber dem der Oberflächenreaktion zu gering ist. Immerhin fällt auf, daß das erhöhte Adsorptionsvermögen der Gemische bis 500° gleichmäßig rund das Sechsfache der Summe der Adsorptionsvermögen der darin enthaltenen Komponenten beträgt. Dieser theoretische Wert wurde aus den experimentell gefundenen Werten mit Hilfe der Proportionalität zwischen Sättigungswert und Einwaage berechnet (Fig. 8). Die ausgezogenen Kurven zeigen das theoretische Adsorptionsvermögen der Gemische bzw. das Sechsfache davon, die Punkte geben das wahre Verhalten der Gemische wieder. Erst von 500° ab fällt das erhöhte anomale Adsorptionsvermögen stärker ab als der anfänglichen Proportionalität mit der Oberflächenaktivität der ungemischten Komponenten entspricht. Es ist möglich, daß sich hier der Beginn des Platzwechsels im Gitter dadurch bemerkbar macht, daß er die Einordnung der Oberflächenbausteine und besonders der aktivsten, die die Verstärkung herbeiführen, erleichtert.

Bei einer bestimmten Dicke der Schicht des Reaktionsprodukts ist die Möglichkeit zu seiner Bildung in kristallisiertem Zustand gegeben. Jetzt erst ist die neue Verbindung röntgenographisch

nachweisbar; ihre Menge und ihr Ordnungsgrad wachsen mit steigender Temperatur, das Adsorptionsvermögen dagegen sinkt durch die Rekristallisation. Die endgültige Ausheilung der Gitterbaufehler der Verbindung dürfte erst bei höheren Temperaturen und nach vollständiger Beendigung der Reaktion erfolgen, so daß die Präparate trotz ihres Gehalts an dem kristallisierten Reaktionsprodukt

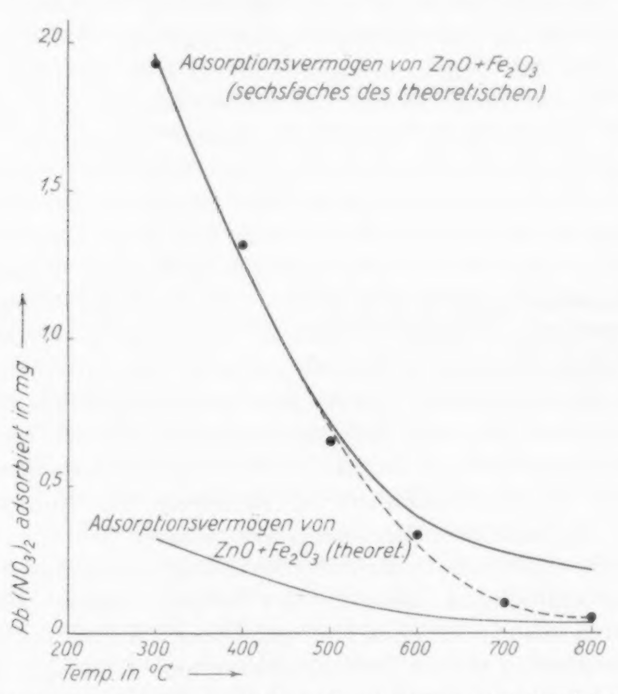


Fig. 8. Abweichungen des wahren Adsorptionsvermögens des Gemischs aus ZnO und Fe_2O_3 vom theoretisch errechneten.

immer noch ein beträchtliches Adsorptionsvermögen aufweisen, das bei beiden Systemen, wie schon bemerkt, die gleiche Größe wie das der getrennt erhitzten und dann gemischten Oxyde besitzt. Eine stärkere Abnahme der aktiven Stellen als die durch die Temperatur bedingte ist also bei den hier angewandten Temperaturen nicht eingetreten. Bei den als Gemisch erhitzten Präparaten hätte man vielleicht einen durch die Bildung des Spinells hervorgerufenen schnellen Abfall ähnlich wie bei der Mischfällung (Fig. 5) erwarten können.

Ein Vergleich mit den bei der Farbstoffsorption erhaltenen Ergebnissen ist hier nicht möglich, da die Verfasser nur als Gemisch erhitzte Präparate untersuchten. Durch den Vergleich mit entsprechenden aber nach getrenntem Erhitzen hergestellten Mischungen lassen sich jedoch noch weitergehende Aussagen machen. So war es hier bei dem System $ZnO | Cr_2O_3$ möglich, die durch die Diffusion der Komponenten eintretende Verstärkung des Adsorptionsvermögens durch Vermehrung aktiver Stellen von der bei bloßem Mischen durch Aktivierung vorhandener Stellen stattfindenden Erhöhung zu trennen. Damit ist eine weitere Stütze gewonnen für die Annahme, daß die bei dem Mischen der Oxyde bei Zimmertemperatur auftretende Verstärkung des Adsorptionsvermögens ohne Vergrößerung der geometrischen Oberfläche der Teilchen herbeigeführt wird. Dieselbe Frage nach den beiden möglichen Ursachen einer Verstärkung tritt bei der Untersuchung der Wirksamkeit von Mischkatalysatoren auf. Sie ist von SCHWAB und SCHULTES[1]) am Zerfall des Stickoxyduls studiert worden. Bei der Röntgenuntersuchung der verwendeten Katalysatoren stellten WAGNER, SCHWAB und STAEGER[2]) fest, daß in den Fällen, in denen auf strukturelle oder synergetische Verstärkung geschlossen worden war, das Gemisch die Gitter der Komponenten nebeneinander aufwies. In den Fällen, wo Vergiftung oder anomale Verstärkung kinetisch festgestellt worden war, waren Anzeichen für das Auftreten chemischer Verbindungen vorhanden. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen zeigen sich ähnliche Erscheinungen, so die nach dem Mischen auftretende Verstärkung, bei der röntgenographisch keinerlei Verbindungsbildung beobachtet werden konnte, bei höheren Temperaturen dann z. B. die ungeheuere Verstärkung bei der Bildung des Zinkchromats (Fig. 7). Ein Vergleich ist natürlich nur bis zu einer gewissen Grenze möglich, schon wegen der anders gearteten, starken Adsorptionskräfte bei der hier durchgeführten Ionenadsorption. Auf diese ist auch die große Anzahl der gefundenen (für das Bleinitrat) aktiven Stellen zurückzuführen. Ein Bild über die Oberflächenaktivität z. B. des hier verwendeten Fe_2O_3 ergibt sich aus den Röntgenuntersuchungen von FRICKE und KLENK[3]) an fast gleichartig hergestellten Präparaten. Sie ergaben schlecht durchgebildetes Gitter und geringe Teilchen-

[1]) SCHWAB, G. M. und SCHULTES, H., Z. physik. Chem. (B) **9** (1930) 265.
[2]) WAGNER, G., SCHWAB, G. M. und STAEGER, R., loc. cit. [3]) FRICKE, R. und KLENK, L., Z. Elektrochem. **41** (1935) 617.

größe. Abschätzungen der auf ein adsorbiertes Teilchen kommenden Zahl der Oberflächenatome ergeben durchaus die Möglichkeit einer Bedeckung mit dem Adsorptiv in monomolekularer Schicht. Auch die Gestalt der Isothermen deutet auf eine derartige Bedeckung hin.

Da die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit in der Entwicklung der Adsorptionsmethode und der eingehenden Untersuchung der Präparate auf ihr Adsorptionsvermögen bestand, konnten sie, wie es sonst oft geschieht, auf andere Eigenschaften wie z. B. katalytische Aktivität oder Löslichkeit nicht untersucht werden. Es ist daher nur ein Vergleich mit den von HÜTTIG und JANDER bei derartigen Versuchen an ihren Präparaten erhaltenen Ergebnissen möglich. Dabei fällt auf, daß das von den genannten Forschern bei dem System $ZnO | Cr_2O_3$ bei 300° gefundene Maximum der katalytischen Wirksamkeit gegenüber dem Methanolzerfall in dem Gebiet liegt, in dem nach den vorliegenden Ergebnissen bei Gegenwart von Sauerstoff die Zinkchromatbildung ihren Höhepunkt hat, und es entsteht die Frage, ob nicht das Maximum der katalytischen Fähigkeiten weniger einer Aktivierung anläßlich der Zinkchromitbildung als dem bei dieser Temperatur leicht stattfindenden Valenzwechsel des Chroms zuzuschreiben ist, der durch die Gegenwart des ZnO besonders begünstigt wird, und bei Gegenwart von Sauerstoff zur Bildung von Zinkchromat, bei der Katalyse dagegen zu weiter zerfallenden Zwischenprodukten führt. Auch das durch Reduktion von Zinkchromat selbst entstehende Gemisch ist, worauf KOSTELITZ[1]) hinweist, katalytisch sehr aktiv. Die Frage kann natürlich ohne eingehende Untersuchungen nicht entschieden werden.

Herrn Prof. O. HAHN danke ich herzlich für die Anregung und freundliche Unterstützung der Arbeit.

[1]) KOSTELITZ, O., Kolloid-Beih. **41** (1935) 58.

Zur Theorie der Assimilation.

I. Die Theorie der Assimilationseinheit.

Von

Kurt Wohl.

(Eingegangen am 1. 7. 37.)

Emerson und Arnold hatten aus ihren Versuchen geschlossen, daß in der Pflanze etwa 2500 mal so viel Chlorophyllmoleküle vorhanden sind als assimilierbar gebundene Kohlensäure. Gaffron und Wohl haben Argumente dafür beigebracht, daß eine mit 2500 kommensurable Zahl von Chlorophyllmolekülen die Energie der von ihnen absorbierten Lichtquanten einem einzigen CO_2-Molekül zuführt. In Kapitel I werden die formelmäßigen Unterlagen für die Schlüsse gegeben, die Gaffron und Wohl aus den Versuchen über die Assimilation bei kontinuierlicher Beleuchtung von mittlerer und hoher Intensität gezogen haben. In Kapitel II wird die Theorie für den Fall intermittierender Belichtung formelmäßig durchgeführt. Es zeigt sich, daß man grundsätzlich experimentell entscheiden kann, ob die vierstufige Photoreaktion, die in der sukzessiven Aufnahme der Energie von vier Lichtquanten besteht, durch chemische Dunkelreaktionen unterbrochen ist, oder ob die Dunkelreaktionen vor bzw. hinter der vierstufigen Photoreaktion liegen. Die vorliegenden Versuche sprechen überwiegend für den letzteren Fall. Der rechnungsmäßige Wert für die mittlere chemische Reaktionszeit (Blackman-Periode) ändert sich im Verhältnis 1 : 4, wenn man extreme Annahmen über das Verhältnis zwischen Dunkelreaktionen und Photoakten macht.

Emerson und Arnold[1]) hatten aus ihren Assimilationsversuchen mit intermittierender Beleuchtung die Folgerung gezogen, daß in der Pflanze eine sogenannte Assimilationseinheit auftritt, d. h. daß etwa 2500 mal so viel Chlorophyllmoleküle vorhanden sind als assimilierbar gebundene Kohlensäure bei Überschuß an freier Kohlensäure, und daß ein unbekannter, jedenfalls nur sehr kleiner Bruchteil dieser Einheit an der Assimilation eines CO_2-Moleküls energetisch beteiligt ist[2]) Im Vorjahr sind von H. Gaffron und K. Wohl[3]) und von

---

[1]) Emerson, R. und Arnold, W., J. Gen. Physiol. **15** (1931) 391; **16** (1932) 191. Arnold, W. und Kohn, H., J. Gen. Physiol. **18** (1934) 109. [2]) Emerson steht noch in dem Artikel Ergebn. d. Enzymforsch. **5**, 305, Leipzig 1936, auf diesem Standpunkt und schätzt die auf 1 CO_2-Molekül wirkende Zahl der Chlorophyllmoleküle auf 1 bis 4. Aus einer Diskussionsbemerkung Cold Spring Harbor Symp. on Quantit. Biol. **3** (1935) 127 geht jedoch hervor, daß Arnold nun die Beteiligung eines großen Teiles der vorhandenen Chlorophyllmoleküle an der Assimilation auch bei Funkenversuchen für notwendig hält. [3]) Gaffron, H. und Wohl, K., Naturwiss. **24** (1936) 81.

H. KOHN[1]) verschiedene Argumente dafür beigebracht worden, daß ein sehr großer Teil dieser 2500 Moleküle an der Assimilation eines CO_2-Moleküls mitwirkt, indem die von sehr vielen Chlorophyllmolekülen absorbierten Quanten einem einzigen CO_2-Molekül zugeführt werden, daß also in der Pflanze nicht nur eine mengenmäßige Assimilationseinheit, sondern auch eine Wirkungseinheit der Assimilation von der genannten Größe existiert. In diesem Jahre haben FRANCK und HERZFELD[2]) eine Assimilationstheorie veröffentlicht, in der entsprechend der früheren Theorie von FRANCK[3]) 1 CO_2-Molekül an 1 Chlorophyllmolekül gebunden ist, das die zur Reduktion des CO_2-Moleküls erforderlichen 4 Quanten nacheinander absorbiert. Im übrigen ist die Theorie neu. Um die in den genannten Arbeiten aufgezeigten Erscheinungen zu deuten, nehmen die Autoren an, daß schon durch das erste Lichtquant, das der Kohlensäure zugeführt wird, Sauerstoff entwickelt wird, und daß mit steigender Lichtintensität in zunehmendem Grade eine Kettenreaktion ausgelöst wird, die den Assimilationsprozeß rückgängig macht. Wir glauben in der folgenden Abhandlung (Nr. II) zeigen zu können, daß diese Theorie nicht richtig ist. Hier soll zunächst eine erweiterte Darstellung der Theorie der Assimilationseinheit gegeben werden.

Nach GAFFRON und WOHL ist CO_2 an einen Reduktionsort B gebunden[4]), an dem es durch die von Chlorophyll absorbierten Lichtquanten reduziert wird. Den Komplex $B \cdot H_2CO_3$ nennen wir das Ausgangsprodukt X_0. Dann haben wir das Reaktionsschema:

$$X_0 \xrightarrow{h\nu} X_1 \xrightarrow{h\nu} X_2 \xrightarrow{h\nu} X_3 \xrightarrow{h\nu} X_4 \longrightarrow B + H_2CO + O_2; \quad B + H_2CO_3 \longrightarrow X_0.$$

Das Ausgangsprodukt geht über drei gleichfalls aktive, d. h. durch Lichtquanten weiter anregbare Photoprodukte in das inaktive Photoprodukt X_4 über, das seinerseits ohne weitere Mitwirkung des Lichts, gegebenenfalls nach Durchlaufung von Zwischenzuständen, O_2 und CH_2O bzw. ein Polymerisationsprodukt desselben abgibt, worauf sich B von neuem mit H_2CO_3 verbindet. Wir nehmen an, daß die einzelnen Photoakte unmeßbar schnell verlaufen, so daß der CO_2-beladene Reduktionsort bis zum Empfang des vierten Quants praktisch dauernd

---

[1]) KOHN, H., Nature **137** (1936) 706. [2]) FRANCK, J. und HERZFELD, K. F., J. chem. Physics **5** (1937) 237. [3]) FRANCK, J., Naturwiss. **23** (1935) 226. [4]) Daß dieser Reduktionsort wahrscheinlich nicht identisch mit Chlorophyll ist und daß Chlorophyll somit bei der Assimilation ebenso wie in vitro als Sensibilisator wirkt, hat schon GAFFRON (Biochem. Z. **264** (1933) 271) betont.

aktiv ist. Die Gesamtheit der zeitverbrauchenden Reaktionen, die nach dieser Vorstellung zwischen X_4 und X_0 liegen, heißt „die BLACKMAN- oder DUNKEL-Reaktion", die Gesamtheit der inaktiven Produkte das „BLACKMAN-Produkt". Doch spricht man auch von den chemischen Einzelreaktionen als von „der langsamsten BLACKMAN- oder DUNKEL-Reaktion" oder „einer schnellen BLACKMAN- oder DUNKEL-Reaktion". Nach unserem Schema besteht die BLACKMAN-Reaktion aus mindestens zwei Teilvorgängen[1]). Bei der Durchführung dieses Schemas haben GAFFRON und WOHL im Unterschied zu früheren Ansätzen die Vierstufigkeit des Photoprozesses im einzelnen berücksichtigt. Wir beschränken uns in dieser Abhandlung im wesentlichen auf konstante Temperatur, hohen CO_2-Druck und konstante Chlorophyllkonzentration in der Zelle, so daß die Lichtintensität die einzige unabhängige Variable ist.

I. Kontinuierliche Belichtung.

Wir führen folgende Bezeichnungen ein: ν = Zahl der Chlorophyllmoleküle; $n = \Sigma x$ = Zahl der Reduktionsorte; x_0 = Zahl der mit CO_2 besetzten Reduktionsorte; x_1 = Zahl der mit dem ersten Photoprodukt X_1 besetzten Reduktionsorte usw.; x_4 = Zahl der mit dem Photoendprodukt X_4 oder einem seiner nicht quantenempfindlichen Folgeprodukte besetzten (bzw. leeren) Reduktionsorte; $Z = \nu/n$ = Zahl der Chlorophyllmoleküle pro Reduktionsort; z = Zahl der zur Belieferung eines Reduktionsortes mit Quanten befähigten Chlorophyllmoleküle; z/Z = Wirkungsgrad des Chlorophylls oder ausnutzbarer Bruchteil der absorbierten Quanten; N = Zahl der absorbierten Lichtquanten pro Sekunde; $N/\nu = k_1$ = Zahl der Quanten pro Chlorophyllmoleküle und Sekunde; $Nz/\nu = k_1 z = k_{1(z)} = 1/\tau$ = ausnutzbare Quanten pro Reduktionsort und Sekunde, photochemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante; τ = mittlerer zeitlicher Abstand der an einen Reduktionsort gelangenden Quanten; $T = 1/k_2$ = mittlere Reaktionszeit für die Gesamtheit der Dunkelreaktion (BLACKMAN-Periode); v = Zahl der pro Sekunde entwickelten O_2-Moleküle.

Im stationären Zustand gilt

$$\frac{x_0}{\tau} = \frac{x_1}{\tau} = \frac{x_2}{\tau} = \frac{x_3}{\tau} = \frac{x_4}{T}, \tag{1}$$

[1]) GAFFRON und WOHL, loc. cit. Siehe auch BRIGGS, G. E., Proc. Roy. Soc. London (B) **113** (1933) 1 und Biol. Rev. **10** (1935) 460. BURK, D. und LINEWEAVER, H., Cold Spring Harbor Symp. on Quantit. Biol. **3** (1935) 165. EMERSON, R., Ergebn. d. Enzymforsch. **1936**, loc. cit.

also
$$x_0 = x_1 = x_2 = x_3 = x_4 \cdot \frac{\iota}{T}\,; \tag{2}$$
daraus folgt
$$n = \frac{\nu}{Z} = \Sigma x = x_0 \left(4 + \frac{T}{\iota}\right). \tag{3}$$
Die Assimilationsgeschwindigkeit ist im stationären Zustand gleich der Geschwindigkeit eines der fünf gleich schnellen Reaktionsschritte, also gilt:
$$v = \frac{x_0}{\iota} = \frac{n}{4\iota + T}\,. \tag{4}$$

Eine Verallgemeinerung der Ableitung auf mehrere Blackman-Produkte X_4, X_5 ... mit den Reaktionsperioden T', T'' ... zeigt, daß die in Gleichung (3) und den folgenden Gleichungen auftretende Blackman-Periode T — wenigstens solange die CO_2-Konzentration hoch ist — einfach die Summe aller einzelnen mittleren Reaktionsperioden darstellt[1]). Offenbar ist es auch für den Formalismus der Assimilation bei kontinuierlicher Belichtung gleichgültig, ob abweichend von dem in der Einleitung gebenen Schema „die" Dunkelreaktion an einer Stelle zwischen den vier Photozuständen liegt, und ob im Falle mehrerer Dunkelreaktionen diese durch Photoakte voneinander getrennt sind oder nicht.

Die Assimilationsgeschwindigkeit pro Chlorophyllmolekül können wir nach Gleichung (4) unter Berücksichtigung der obigen Definitionen schreiben:
$$\frac{v}{\nu} = \frac{N z}{\nu Z (4 + (T N z/\nu))} = \frac{k_{1(z)}}{Z (4 + (k_{1(z)}/k_2))}\,. \tag{5}$$
Für kleine Lichtintensität folgt:
$$\frac{v}{\nu} = \frac{N z}{\nu 4 Z} = \frac{k_1}{4} \cdot \frac{z}{Z}\,. \tag{6}$$
Nach Warburg und Negelein[2]) ist bei der von ihnen für ihre Versuche gezüchteten Alge Chlorella pyrenoidosa die Assimilationsgeschwindigkeit pro Chlorophyllmolekül nahe gleich $k_1/4$, also
$$z/Z \approx 1. \tag{7}$$

Gleichung (6) setzt voraus, daß die Lebensdauer der drei Photozwischenzustände hinreichend lang ist, um kein Quant bis zum Eintreffen des nächsten verlorengehen zu lassen. Das ist also nicht nur nötig, um die quantitative Beobachtung von Warburg und Negelein zu erklären, sondern ermöglicht überhaupt den linearen Gang der Assimilation mit der Intensität bei kleinen Lichtstärken, wie er bei kontinuierlicher und intermittierender Beleuchtung gefunden wurde[3]).

[1]) Näheres siehe Abhandlung III. [2]) Warburg, O. und Negelein, T., Biochem. Z. **110** (1920) 66. [3]) Wie Emerson und Arnold zeigten, folgt eine lange Lebensdauer der Photoprodukte auch aus dem Konstantbleiben der Assimilation pro Funke bei weiterer Verlängerung großer Funkenabstände. Allerdings ist das nur der Fall, wenn die Intensität der Funken in diesen Versuchen gering ist.

Anderenfalls würde die Assimilation zunächst nicht proportional der Intensität I, sondern $\sim I^2$ bis I^4 ansteigen[1]); und das würde sich natürlich auch bemerkbar machen, wenn man zufällig in dem etwa linearen Stück der Assimilations-Intensitätskurve, also bei mittlerer Intensität, beobachtete: die Extrapolation dieser Geraden auf die Assimilationsrate Null würde nämlich nicht auf die Intensität Null, sondern auf eine positive Intensität führen, und zwar auf eine solche, bei der etwa 0·3 Quanten während der kürzesten mittleren Lebensdauer eines Photozustandes auf einen Reduktionsort treffen[2]).

Für hohe Intensität gibt Gleichung (5):

$$\frac{v_{max}}{\nu} = \frac{1}{ZT}; \qquad (8)$$

ZT ist die WILLSTÄTTERsche „Assimilationszeit". Die halbe maximale Assimilation $\frac{1}{2ZT}$ wird bei einer Lichtintensität:

$$\frac{N_{(1/2)}}{\nu} = k_{1(1/2)} = \frac{4}{zT}, \qquad (9a)$$

d. h. bei einem zeitlichen Quantenabstand:

$$\tau_{(1/2)} = \frac{T}{4} \qquad (9b)$$

erzielt. Dividieren von Gleichung (8) durch Gleichung (9a) gibt:

$$\frac{z}{Z} = \frac{4 v_{max}}{N_{(1/2)}}, \qquad (10)$$

[1]) BURK und LINEWEAVER, loc. cit. [2]) Über die Trefferwahrscheinlichkeiten orientiert die folgende Tabelle. In ihr ist angegeben, wieviel Prozent einer großen Zahl von Molekülen von mindestens 1, 2, 3 oder 4 Quanten getroffen werden, wenn im Durchschnitt auf jedes Molekül die in der ersten Reihe angegebene Zahl von Quanten kommt.

Quanten pro Molekül im Durchschnitt	0·25	0·5	1	2	4	8
Proz. der mindestens von 1 Quant getroffenen Moleküle	22·1	39·4	63·2	86·5	98·2	99·97
Proz. der mindestens von 2 Quanten getroffenen Moleküle	2·65	9·02	26·4	59·4	90·8	99·7
Proz. der mindestens von 3 Quanten getroffenen Moleküle	0·218	1·44	8·03	32·3	76·2	98·6
Proz. der mindestens von 4 Quanten getroffenen Moleküle	0·0133	0·175	1·90	14·3	56·7	95·8
Proz. der nicht getroffenen Moleküle	77·9	60·6	36·8	13·5	1·8	0·03

Gaffron und Wohl haben nun aus den Versuchen von Willstätter und Stoll[1]) Ungefährwerte für die Halbwertsintensität $k_{1(1/2)}$ berechnet. Die Ergebnisse sind in etwas anderer Form in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben[2]). Die Zahlenwerte für ZT, zT und z/Z findet man in den obersten drei Reihen. Es folgt daraus, daß der Wirkungsgrad des Chlorophylls bei hoher Lichtintensität die gleiche Größenordnung hat wie bei der kleinen Warburg-Negeleinschen Intensität, nämlich ~ 1 bis $1/12$.

Nun fanden Emerson und Arnold (loc. cit.) in ihren Versuchen mit intermittierender Beleuchtung durch Verkürzung der Dunkelzeit zwischen Lichtfunken mittlerer Intensität, daß die Blakmansche Reaktionszeit T für Chlorella pyrenoidosa bei 25° C von der Größenordnung 0·02 Sekunden ist. Ohne Wirkungseinheit (mit $z = 1$) müßten die Blackman-Perioden für verschiedene Pflanzen aber gleich den in der zweiten Horizontalreihe der Tabelle 1 angegebenen Anzahl Sekunden sein oder im Falle gleichzeitiger guter Chlorophyllausnutzung ($z/Z = 1$, also $Z = 1$) auch etwa gleich den in der ersten Reihe stehenden Zahlen; für grüne Blätter hätte man also etwa 25 Sekunden. Die Kombination der von Emerson und Arnold gefundenen Reaktionszeit T mit den Versuchen über die maximale Assimilation bei kontinuierlicher Beleuchtung (Reihe 1) gibt für die mengenmäßige Assimilationseinheit Z die Größenordnung 1250 (Emerson und Arnold). Die Kombination mit den Versuchen über die Halbwertsintensität (Reihe 2) gibt unabhängig das theoretisch wichtigere Resultat, daß z, die Wirkungseinheit der Assimilation, dieselbe Größenordnung hat[3]). Qualitativ besagt dieses Ergebnis, daß die Maximalintensität viel ge-

---

[1]) Willstätter, R. und Stoll, A., Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918. Aus der Form der von den Autoren gefundenen Assimilations-Intensitätskurve geht hervor, daß ihre Intensitätsskala nicht wesentlich verzerrt sein kann. Das muß gegenüber Einwänden von G. E. Briggs (Proc. Roy. Soc. London (B) **105** (1929) 1) betont werden. Demnach werden auch die Absolutwerte der Intensitäten nicht wesentlich höher sein, als die Experimentatoren angeben. [2]) Siehe auch die Korrektur bei Gaffron, H. und Wohl, K., Naturwiss. **24** (1936) 412. [3]) Hätte man den Warburg-Negeleinschen Befund eines hohen Wirkungsgrades von Chlorophyll auf die Assimilation bei hoher Intensität ausgedehnt, so wäre aus der Existenz einer großen mengenmäßigen Assimilationseinheit die einer großen Wirkungseinheit gefolgt. Doch wurde dieser Schluß erst von Gaffron und Wohl gezogen. Tabelle 1 bei diesen Autoren (Tabelle 1 dieser Abhandlung) zeigt, daß diese Übertragung gerechtfertigt ist. Wir kommen in der Abhandlung II darauf zurück.

ringer ist, als nach der Theorie für $Z=1$ zu erwarten ist, und daß die Sättigung bei einer viel geringeren Lichtintensität eintritt, als sich für $z=1$ theoretisch ergäbe.

Die genauere Rechnung läuft anders, weil eine genaue Ermittlung von T in den Funkenversuchen nur bei Kenntnis des Verhältnisses der erzielten Assimilationsleistung zur Sättigungsassimilation mit Funken großen Abstandes möglich ist. Versuche dieser Art liegen nicht vor. Dagegen ist die maximale Assimilation pro Funke und Chlorophyllmolekül von Emerson und Arnold gemessen worden. Diese liefert aber unmittelbar Z: Nimmt man nämlich an, daß Sättigung erreicht ist, wenn alle an Reduktionsorte gebundenen CO_2-Moleküle durch einen Funken reduziert werden, so ist die Maximalleistung gleich der Zahl der Reduktionsorte n [siehe Gleichung (11a)], diejenige pro Chlorophyllmolekül also gleich $n/\nu=1/Z$ [siehe Gleichung (11b)]. Kombination dieses Resultates mit der maximalen Assimilation bei kontinuierlicher Beleuchtung [Gleichung (8)] gibt T. So fanden Emerson und Arnold für Chlorella pyrenoidosa bei 25° C $ZT=30$ sec, $Z=2500$, also $T=0{\cdot}012$ sec. Überträgt man dieses Resultat für T auf die Pflanzen der Tabelle 1, so erhält man aus den Zahlen der Reihe 1 und 2 die Z- und z-Werte der Reihen 4 und 5.

Tabelle 1.

		Ulme grün	Hollunder grün	Weinlaub grün herbstlich	Ulme gelb	Hollunder gelb	Chlorella vulgaris hohe Chlorophyllkonzentration	Chlorella vulgaris niedere Chlorophyllkonzentration	Chlorella pyrenoidosa
1	$\frac{\nu}{v_{max}}=ZT$ sec . . .	17·9	24·9	71	1·96	1·18	35·2	28·3	30
2	$\frac{4}{k_{1(1/2)}}=\frac{4\,\nu}{N_{(1/2)}}=zT$.	13	31	14	2·3	2·1	3·0	2·3	(30)
3	z/Z	0·73	1·25	0·197	1·17	1·78	0·085	0·081	(1)
4	Z, ber. mit $T=0{\cdot}012$	1490	2080	5900	163	98	2930	2360	2500
5	z, ber. mit $T=0{\cdot}012$	1080	2580	1160	192	175	250	192	(2500)
6	z, ber. mit $Z=2500$	1820	3120	490	2920	4450	213	202	(2500)
7	T, ber. mit $Z=2500$	0·007	0·010	0·028	0·0008	0·0005	0·014	0·011	0·012

Andererseits fanden Arnold und Kohn (loc. cit.) für eine Reihe von Pflanzen $Z=2500$ bis 5000, also ebenfalls etwa 2500. Nimmt man letztere Zahl als allgemeingültig an, so folgen aus den z/Z-Werten der Reihe 3 die z-Werte der Reihe 6, und aus den ZT-Werten der

Reihe 1 die T-Werte der Reihe 7. Da für die normalen grünen Blätter und Chlorella vulgaris $Z \cdot T$ von der Größenordnung des Wertes für Chlorelle pyrenoidosa ist, unterscheiden sich die nach beiden Methoden erhaltenen Werte nicht wesentlich. $T = 0{\cdot}012$ sec erscheint für diese Pflanzenarten als ein guter, vielleicht etwas zu hoher Mittelwert. Wir werden weiterhin mit dieser Dunkelperiode anstatt wie GAFFRON und WOHL und FRANCK und HERZFELD mit 0·02 Sekunden rechnen.

Bei den gelben Varietäten ist der Unterschied der beiden Berechnungsarten erheblich. GAFFRON und WOHL erschien der Mechanismus einer Verkleinerung von Z gegenüber dem einer Verkleinerung von T als der einfachere, so daß Reihen 4 und 5 als die wahrscheinlichere Beschreibung der hier bestehenden Verhältnisse anzusehen wären.

II. Intermittierende Belichtung.

Die Gleichung, die sich aus den geschilderten Voraussetzungen für Funkenbelichtung bei hoher Kohlensäurekonzentration und konstanter Temperatur ergibt, sei ohne Ableitung angeführt. Nimmt man entsprechend den Versuchen von EMERSON und ARNOLD die Funkendauer sehr klein gegen die BLACKMAN-Zeit T, nennt die Zeit zwischen zwei Funken t, die Zahl der Quanten pro Funke und Chlorophyllmolekül $\mathfrak{N}_r$, die pro Reduktionsort und Funke $\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_r \cdot z$, die pro Funke und Chlorophyllmolekül entwickelte Sauerstoffmenge Δ_r, die pro Funke und Reduktionsort entwickelte Menge $\Delta = \Delta_r \cdot Z$, so gilt nach einer gewissen Induktionsperiode:

$$\left.\begin{aligned} \Delta = \Delta_r \cdot Z &= \frac{(1 - e^{-\mathfrak{N}})\, x_0}{x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4} \\ &= \frac{1 - e^{-\mathfrak{N}}}{1 + \dfrac{\mathfrak{N} + {}^1/_2\,\mathfrak{N}^2 + {}^1/_6\,\mathfrak{N}^3}{e^{\mathfrak{N}} - 1} + \dfrac{\mathfrak{N}^2 + \mathfrak{N}^3}{(e^{\mathfrak{N}} - 1)^2} + \dfrac{\mathfrak{N}^3}{(e^{\mathfrak{N}} - 1)^3} + \dfrac{1 - e^{-\mathfrak{N}}}{(e^{t/T} - 1)}}\,. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Die x-Werte beziehen sich auf den Zeitpunkt des Funkenbeginns. Für hinreichend lange Dunkelzeit zwischen den Funken ($t \gg T$) und kleine Intensität ist

$$\Delta = \frac{\mathfrak{N}}{4} \qquad \text{oder} \qquad \Delta_r = \frac{\mathfrak{N}_r \cdot z}{4Z}\,;$$

für hohe Intensität und lange Dunkelzeit ist

$$\Delta = 1 \quad \text{(11a)} \qquad \text{oder} \qquad \Delta_r = 1/Z. \quad \text{(11b)}$$

Bei gegebener Intensität ändert sich Δ mit Verkürzung der Dunkelzeit nach der Gleichung:

$$\Delta = \frac{1}{\frac{1}{\Delta_{(t=\infty)}} + \frac{1}{e^{t/T}-1}} \quad \text{oder} \quad \Delta_\nu = \frac{1}{\frac{1}{\Delta_{\nu(t=\infty)}} + \frac{Z}{e^{t/T}-1}}. \qquad (12)$$

Bei unendlich hoher Intensität gilt also:

$$\Delta_\nu = \Delta_{\nu(t=\infty)}(1 - e^{-t/T}); \qquad (13)$$

bei kleiner Intensität gilt:

$$\Delta_\nu = \frac{\Delta_{\nu(t=\infty)}}{1 + \frac{\mathfrak{R}_\nu z}{4(e^{t/T}-1)}}; \qquad (14)$$

hier macht sich eine Verkürzung der Dunkelzeit also erst bemerkbar, wenn $t/T \approx \mathfrak{R}_\nu \cdot z/4 = \mathfrak{R}/4$ geworden ist[1]). Die Unterschiedlichkeit von Gleichung (13) und (14) ist der Grund, warum die Messung der Assimilation bei Verkürzung des zeitlichen Funkenabstandes ohne Kenntnis der maximalen Assimilationsrate nur über die Größenordnung der BLACKMAN-Periode Auskunft gibt.

Bei niederer Intensität und hinreichender Dunkelzeit sind je 25% der Reduktionsorte mit X_0, X_1, X_2 und X_3 besetzt; bei hoher Intensität und langer Dunkelzeit ist zu Beginn des Funkens nur X_0, am Ende nur X_4 vorhanden. Bei Verkürzung der Funkenabstände ist ein wachsender Anteil der Reduktionsorte zu Beginn des Funkens noch mit X_4 oder seinen inaktiven Folgeprodukten besetzt, während der Rest sich unter X_0 bis X_3 wie bei großem Funkenabstand aufteilt[2]).

[1]) Zu diesem Punkt vgl. BRIGGS, loc. cit. ARNOLD, Cold Spring Harbor Symp. on Quantit. Biol., loc. cit. FRANCK und HERZFELD, loc. cit. [2]) Zwei Tabellen mögen über die Verhältnisse zahlenmäßige Auskunft geben:

Großer Funkenabstand.

Quanten pro Funke und Reduktionsort $\mathfrak{R}$	Relative Mengen von CO_2 und den drei ersten Photoprodukten zu Funkenbeginn				Zahl der pro Funke und Reduktionsort entwickelten O_2-Moleküle Δ	Quantenbedarf für 1 Molekül O_2, $\mathfrak{R} : \Delta$
	$x_0/\Sigma x$	$x_1/\Sigma x$	$x_2/\Sigma x$	$x_3/\Sigma x$		
1/4	~0·25	~0·25	~0·25	~0·25	~0·0625	~4·0
1/2	0·299	0·231	0·235	0·235	0·118	4·25
1	0·351	0·205	0·222	0·223	0·222	4·5
2	0·463	0·145	0·191	0·202	0·400	5·0
4	0·689	0·052	0·106	0·153	0·676	5·92
8	0·960	0·003	0·011	0·027	0·960	8·34
∞	1	0	0	0	1	∞

Eine Verlegung der BLACKMAN-Periode zwischen die Photoakte würde auch hier nicht bemerkbar sein, sofern nicht eine zweite Dunkelreaktion existierte, deren mittlere Reaktionszeit $T' = 1/k'_2$, wenn auch vielleicht klein gegen T, doch groß gegen die Funkendauer ϑ von 10^{-5} Sekunden bzw. mit ihr kommensurabel ist. (Die Lage ist hier also eine andere als bei kontinuierlicher Beleuchtung, wo einfach die Summe aller Dunkelperioden als BLACKMAN-Periode erscheint, so daß eine Nebendunkelreaktion nur bemerkbar ist, wenn sie in einem ähnlichen Tempo wie die Hauptdunkelreaktion abläuft.) Da aber auf den vierten Photoakt notwendig eine Ablösung des Produktes und eine Neuanlagerung von CO_2 erfolgen muß, so muß an dieser Stelle unbedingt eine Dunkelreaktionszeit eingeschaltet sein, und zwar läßt sich zeigen, daß sie nicht kleiner und wahrscheinlich erheblich größer als 10^{-5} Sekunden ist. Aus der gewöhnlichen Stoßformel ergibt sich nämlich, daß ganz ungefähr eine Konzentration von $4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter nötig ist, damit der mittlere Abstand zwischen zwei Stößen von CO_2 auf einen Reduktionsort 10^{-5} Sekunden beträgt[1]). Bei der höchsten von EMERSON und ARNOLD angewandten Konzentration von $9 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter müßte er demnach gleich

---

Verringerung des Funkenabstandes.

Funkenabstände in Vielfachen der BLACKMAN-Periode T, bei denen die Assimilation auf 90 bzw. 63·5 bzw. 50% der Assimilation bei sehr großem Funkenabstand gesunken ist, wenn im Mittel pro Funke $1/4$, 1, 4 bzw. unendlich viele Lichtquanten auf einen Reduktionsort kommen.

$\mathfrak{N}$	90 %	63·2 % $= 1 - e^{-1}$	50 %
$1/4$	0·42	0·125	0·08
1	1·10	0·33	0·20
4	1·65	0·75	0·53
∞	2·25	1·00	0·69

Demnach kommt z. B., wenn die Assimilation bei einer gegebenen Intensität und großem Funkenabstand gleich 22·2% der Sättigungsassimilation ist, pro Funke im Mittel 1 Quant auf 1 Reduktionsort (Reihe 1 und 6 der ersten Tabelle). Wenn man bei dieser Intensität den Funkenabstand so weit verkürzt, daß die Assimilation nur noch 50% derjenigen bei sehr großem Funkenabstand beträgt, so ist das Verhältnis von Funkenabstand und BLACKMAN-Periode t/T gleich 0·20 (Reihe 1 und 4 der zweiten Tabelle), also die BLAKMAN-Periode fünfmal so groß wie der betreffende Funkenabstand.

[1]) Siehe Abhandlung IV und die Diskussion über Stoßzahlen in Abhandlung III.

$4 \cdot 10^{-4}$ Sekunden sein. (Treffbereich des Reduktionsortes und Querschnitt des CO_2 je 9 Å^2, sterischer Faktor des Reduktionsortes $^1/_2$, der Kohlensäure 1, Verminderung der wirksamen Stoßzahl durch das umgebende Wasser $^1/_{1000}$, Aktivierungsenergie O.) Nimmt man an, daß die CO_2-Anlagerung eine Aktivierungsenergie erfordert, so wird die Zeit zwischen Ablösung und Anlagerung eines CO_2-Moleküls natürlich länger. Damit wird aber die Gestalt der Assimilations-Intensitäts-Kurve eine andere, als der Gleichung (11) entspricht, und hängt von der Lage der beiden Reaktionsperioden zueinander ab. Liegt die eine hinter dem ersten oder hinter dem dritten Photoakt, so sind die beiden Blackman-Produkte einmal durch drei und einmal durch ein aktives Produkt voneinander getrennt. Dann lautet die Formel für den Fall $T' \gg \vartheta$, also für den Fall zweier gegen die Funkendauer langer Blackman-Perioden, bei hinreichend großem Funkenabstand:

$$\Delta = \frac{1 - e^{-\mathfrak{N}}}{2 + \frac{\mathfrak{N} + {}^1/_2\mathfrak{N}^2}{e^{\mathfrak{N}} - 1} + \frac{\mathfrak{N}^2}{(e^{\mathfrak{N}} - 1)^2}}. \tag{15}$$

Die maximale Assimilation pro Funke ist jetzt $\Delta_{\max} = {}^1/_2$. Liegt die eine Dunkelzeit zwischen dem zweiten und dritten Photozustand, die andere wieder zwischen dem vierten und ersten, so haben wir ein 2-2-Quantenproblem mit der Lösung:

$$\Delta = \frac{1 - e^{-\mathfrak{N}}}{2 + \frac{2\mathfrak{N}}{e^{\mathfrak{N}} - 1}} \quad \text{und ebenfalls} \quad \Delta_{\max} = \frac{1}{2}. \tag{16}$$

Diese Formel würde auch für das Grundreaktionsschema (ohne Reaktionskette) von Franck und Herzfeld gelten, bei dem je eine Blackman-Periode auf den ersten und dritten Photoakt folgt — wenn nicht wie gesagt eine (kürzere) dritte Dunkelreaktion nach dem vierten Photozustand zu berücksichtigen wäre. Das so entstehende 2-1-1-Quantenproblem hat die Lösung:

$$\Delta = \frac{1 - e^{-\mathfrak{N}}}{3 + \frac{\mathfrak{N}}{e^{\mathfrak{N}} - 1}} \quad \text{mit} \quad \Delta_{\max} = \frac{1}{3}. \tag{17}$$

Der 1-1-1-1-Quantenfall (vier Blackman-Perioden, die durch Photoakte getrennt sind) schließlich gibt:

$$\Delta = \frac{1 - e^{-\mathfrak{N}}}{4} \quad \text{und} \quad \Delta_{\max} = \frac{1}{4}. \tag{18}$$

Bei kürzeren Funkenabständen ist im Nenner der Gleichungen (15) bis (18) für jede BLACKMAN-Periode zwischen zwei Photoakten je ein Summand von der Form $\frac{1-e^{-\mathfrak{N}}}{e^{t/T}-1}$ hinzuzufügen. So lautet z. B. Gleichung (18), wenn die vier BLACKMAN-Perioden gleich groß sind:

$$\varDelta = \frac{1-e^{-\mathfrak{N}}}{4+\frac{4(1-e^{-\mathfrak{N}})}{e^{t/T}-1}}. \tag{18a}$$

Haben wir jedoch drei „Mikro-BLACKMAN-Perioden" und eine Haupt-BLACKMAN-Periode T, so können wir im allgemeinen drei dieser Summanden gegen den vierten vernachlässigen. Dann gilt genähert:

$$\varDelta = \frac{1-e^{-\mathfrak{N}}}{4+\frac{1-e^{-\mathfrak{N}}}{e^{t/T}-1}}. \tag{18b}$$

Gleichung (18a) liefert durch Einführung von $\varDelta_{max} = {}^1/_4$ für den Fall der Sättigungsintensität wieder Gleichug (13). Gleichung (18b) gibt stattdessen:

$$\varDelta = \varDelta_{(t=\infty)} \cdot \frac{1-e^{-t/T}}{1-{}^3/_4\, e^{-t/T}}. \tag{18c}$$

Es fragt sich nun, wie man zwischen diesen Möglichkeiten unterscheiden kann. Hierfür gibt es grundsätzlich drei Wege: Zunächst kann man mit Hilfe der Zahlen von EMERSON und ARNOLD über die Abhängigkeit der Assimilation von der Funkenintensität bei großem Funkenabstand die Formen der verschiedenen Funktionen prüfen.

ARNOLD (loc. cit.) und KOHN (loc. cit.) haben nur die Gleichung (18) in Betracht gezogen, wohl ohne die besonderen Voraussetzungen der Gleichung, die uns hier interessieren, deutlich zu sehen, und finden eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Nun bleibt der Schluß, der den genannten Autoren wesentlich war, daß nämlich bei niederen Intensitäten die Assimilation eine Lichtreaktion erster Ordnung ist, in der Tat unberührt. Jedoch sprechen die vorhandenen Daten zugunsten des 4-Quantenfalls [Gleichung (11)] und nicht des 1-1-1-1-Quantenfalles [Gleichung (18)]. Der Unterschied liegt in folgendem: Gleichung (18) läßt sich in die Form bringen:

$$-\ln\left(1-\frac{\varDelta}{\varDelta_{max}}\right) = \mathfrak{N}; \tag{18d}$$

Gleichung (11) dagegen gibt:

$$-\ln\left(1-\frac{\varDelta \cdot (\text{Nenner})}{\varDelta_{max}}\right) = \mathfrak{N}, \tag{11c}$$

wo wir mit „Nenner“ den Nenner der Gleichung (11) ausschließlich des letzten „Funkenabstandsgliedes“ meinen. Dieser Nenner geht mit wachsender Intensität von 4 bis 1. Wenn nun in Wirklichkeit Gleichung (11c) gilt, während mit Gleichung (18d) gerechnet wird, so äußert sich das darin, daß $-\ln(1-\varDelta/\varDelta_{max})$ mit $\mathfrak{N}$ mehr als proportional ansteigt, oder daß der Quotient aus diesem Ausdruck und $\mathfrak{N}$ nicht konstant bleibt, sondern mit $\mathfrak{N}$ ansteigt. Folgende mit Gleichung (11) berechnete Zahlen zeigen die Verhältnisse:

Tabelle 2.

$\mathfrak{N}$	$\varDelta$	$-\ln\left(1-\frac{\varDelta_{max}}{\varDelta}\right)$	Quotient	Zunahme des Quotienten
1	0·222	0·25	0·25	1
2	0·400	0·513	0·26	1·03
4	0·676	1·130	0·28	1·13
6	0·856	1·938	0·32	1·29
8	0·960	3·18	0·40	1·59
∞	1		1	4

Vergleichen wir damit die Zahlen von Emerson und Arnold!

Tabelle 3.

Relative Intensität ($\mathfrak{N}$)	Relative O_2-Menge pro Funke ($\varDelta$)	$-\ln\left(1-\frac{\varDelta}{\varDelta_{max}}\right)$	Quotient	Zunahme des Quotienten	Zunahme nach Gl. (11) bei gleichen Werten des ln
10	3·15	0·245	0·0245	1	1
28	8·50	0·87	0·0311	1·28	1·1
50	12·40	1·94	0·0388	1·58	1·3
75	14·75				
100	14·50 ($=\varDelta_{max}$)				
10	2·79	0·228	0·0228	1	1
28	8·60	0·97	0·0346	1·51	1·1
50	11·20	1·66	0·0332	1·46	1·2
75	13·85				
100	13·85 ($=\varDelta_{max}$)				

Daß eine Zunahme des „Quotienten“ auftritt, bemerkten auch Emerson und Arnold und eliminierten sie willkürlich durch Heraufsetzung des Wertes für $\varDelta_{max}$. Die aus den Versuchszahlen direkt berechnete Zunahme des „Quotienten“ ist wesentlich größer als nach Gleichung (11). Diese Diskrepanz ließe sich durch eine geringe Erhöhung von $\varDelta_{max}$ beseitigen.

Eine zweite Methode knüpft an eine Überlegung von KOHN an. Die Zahl $\mathfrak{N}$ der Quanten pro Reduktionsort und Funke, die einen gewissen Bruchteil der maximalen Assimilation bewirkt, ist aus Gleichung (18d) oder (11c) zu berechnen. Kennt man nun die in diesem Fall von einem Chlorophyllmolekül absorbierte Zahl von Quanten $\mathfrak{N}_r$, so läßt sich aus $\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_r \cdot z$ (S. 112) z berechnen. Das ist von KOHN (loc. cit.) geschehen, mit dem Ergebnis, daß $z \geqq 360$ ist[1]).

Nun ist nach Gleichung (18) $\Delta_{max} = {}^1/_4$ oder $\Delta_r = 1/4 \cdot Z$. Da nach EMERSON und ARNOLD $\Delta_r = 1/2500$ ist, folgt $Z = 625$. Diesen Wert von Z hat KOHN mit dem von ihm berechneten Wert für z verglichen. Nach Gleichung (11) ist aber $\Delta_{max} = 1$, also folgt aus $\Delta_r = 1/2500$ nunmehr $Z = 2500$.

Es wäre nun sehr interessant, für z nicht nur die Mindestgrenze, sondern den wahrscheinlichsten Wert anzugeben bzw. ihn neu zu messen. Sollte er die Zahl 1000 überschreiten, so wäre der 1-1-1-1-Quantenfall widerlegt, denn es muß ja $z < Z$ sein. Sollte z wirklich den angegebenen relativ kleinen Wert haben, so müßte, um daraus Schlüsse ziehen zu können, die Quantenausbeute an dem untersuchten Material gemessen werden.

Bei kontinuierlicher Beleuchtung sind die verschiedenen „Quantenfälle" nicht unterscheidbar und ist an den Größen $Z \cdot T$, $z \cdot T$ und z/Z der Tabelle 1 nichts zu ändern. Mit der Rechenweise von KOHN folgt daher z. B. für Chlorella pyrenoidosa: $Z \cdot T = 675 \cdot T = 30$ sec, also $T = 0{\cdot}048$ sec statt $0{\cdot}012$ sec! (KOHN müßte entsprechend nicht mit $0{\cdot}02$ sec, sondern mit $0{\cdot}08$ sec rechnen!). Der vierfach größere T-Wert stellt nun die Summe der vier isolierten BLACKMAN-Perioden dar. Ist jede von ihnen gleich $0{\cdot}012$ sec, so ist für die Versuche mit abnehmendem Funkenabstand Gleichung (18a) und (13) mit $T = 0{\cdot}012$ sec zu benutzen. Überwiegt die eine weitaus die drei anderen, so ist Gleichung (18c) mit $T = 0{\cdot}048$ sec zu benutzen. Die zahlenmäßigen Resultate sind sich in beiden Fällen ziemlich ähnlich. Da EMERSON und ARNOLD in dem entscheidenden Versuch den Funkenabstand nur bis $0{\cdot}035$ Sekunden statt wie sonst bis $0{\cdot}02$ Sekunden verkürzt haben und zudem die Versuche über die Verkleinerung des Funkenabstandes nur mit relativ geringer Funkenintensität ausgeführt haben, geben diese hierüber keine Aufklärung.

---

[1]) Der Absorptionskoeffizient des Chlorophylls liegt so nahe an der theoretischen und empirischen oberen Grenze, daß eine wahre Erhöhung desselben um den Faktor z schon darum nicht in Betracht kommt.

Der dritte Weg beruht auf folgendem: Wenn der 4-Quantenfall mit einer BLACKMAN-Periode [Gleichung (11) und (13)] vorliegt oder wenn im 1-1-1-1-Quantenfall alle vier BLACKMAN-Perioden gleichlang sind [Gleichung (18a) und (13)], so muß eine Erhöhung der Dauer sehr intensiver Funken unter Erhaltung ihrer Intensität (also unter Steigerung der Lichtmenge) unwirksam sein, so lange die Funkendauer klein gegen die BLACKMAN-Periode ist. Gibt es jedoch im 1-1-1-1-Quantenfall drei Mikro-BLACKMAN-Perioden von 10^{-5} Sekunden oder längerer Dauer, so findet bei einer solchen Verlängerung der Funkendauer ein Übergang von dem 1-1-1-1-Quantenfall in den 4-Quantenfall und folglich eine Steigerung der Assimilation um das Vierfache statt. Der kritische Funkenabstand, bis zu dem man heruntergehen muß, um die Assimilation pro Funke etwa auf die Hälfte zu vermindern, nimmt bei dieser Verlängerung der Funkendauer gleichzeitig um etwa den Faktor 4 zu, da man aus dem Geltungsbereich der Gleichung (18c) in den der Gleichung (13) übergeht. Eine weitere Verlängerung der Funkendauer würde, wenn man noch weit genug von der Haupt-BLACKMAN-Periode entfernt ist, wieder unwirksam sein, bis man allmählich zu einer zeitweilig unterbrochenen kontinuierlichen Belichtung bei Sättigungsintensität gelangte, bei der die Assimilation proportional der Beleuchtungsdauer ist (siehe Abhandlung IV). In weniger extremen Fällen würde eine Verlängerung der Funkendauer in einem gewissen Gebiet eine starke, dann eine schwächere und schließlich wieder eine starke Zunahme der Assimilation pro Funke bewirken.

Eine Trennung des 1-1-1-1-Quantenfalls mit gleichlangen Perioden von den Zwischenfällen [Gleichungen (15) bis (17)] und dem 4-Quantenfall hätte Aussicht auf Erfolg, wenn man diese Versuche bei hoher und tiefer Temperatur und mit und ohne HCN-Zugabe ausführte, denn diese Mittel sind geeignet, das gegenseitige Verhältnis der BLACKMAN-Perioden zu verschieben. EMERSON und ARNOLD haben, um die „Ordnung der Lichtreaktion" zu prüfen, die Funkendauer unter Konstanthaltung der Lichtmenge des Funkens im Verhältnis 1:100 variiert. Die Funkenintensität war so hoch, daß sich auch nach diesem Verfahren ein gewisser Effekt hätte zeigen müssen, wenn unter den Versuchsbedingungen eine isolierte Neben-BLACKMAN-Periode entsprechender Größe vorhanden gewesen wäre[1]).

[1]) BURK und LINEWEAVER (loc. cit.) schlagen vor zu versuchen, ob sich die Lichtreaktionen durch weitere Verkürzung der Funkendauer von 10^{-5} Sek. trennen

Diese Versuche und die Prüfung der Kurvenformen in Tabelle 3 veranlassen uns vorläufig anzunehmen, daß der 4-Quantenfall, der vom chemischen Standpunkt als der Natürlichere erscheint, im Assimilationsmechanismus realisiert ist.

Danach liegt also die BLACKMAN-Periode zwischen dem vierten und ersten Photoakt, wie es dem in der Einleitung angegebenen Schema entspricht, und hat bei 25° C eine Dauer von etwa 0·012 Sekunden.

Nach der Theorie der Assimilationseinheit ist die maximale Assimilation pro Funke wesentlich gleich der Zahl der Reduktionsorte, hat also einen Wert, von dem angenommen werden kann, daß er temperaturunabhängig ist. Eine Temperaturabhängigkeit könnte so viele Ursachen haben — z. B. eine Verschiebung des Verhältnisses von Funkendauer und „isolierten" Mikro-BLACKMAN-Perioden — daß sich aus ihr schwer konkrete Folgerungen ziehen ließen. Doch ist es für spätere Überlegungen wichtig festzustellen, daß in der Theorie der Assimilationseinheit die Temperaturunabhängigkeit quasi der Normalfall ist. Leider sind die Versuche von EMERSON und ARNOLD über diese Frage nicht mit Sättigungsintensität der Funken unternommen. Doch läßt sich aus ihnen schließen, daß die Temperaturabhängigkeit der maximalen Assimilation bei großem Funkenabstand wesentlich geringer ist als die der BLACKMAN-Periode T.

Die Assimilation bei sehr geringer Lichtintensität, auf die wir in dieser Abhandlung nur wenig eingegangen sind, bietet besondere Schwierigkeiten, die sich nach GAFFRON und WOHL mit Hilfe der Theorie der Assimilationseinheit lösen lassen. Wir werden dieses Thema erst in der folgenden Abhandlung II behandeln, um die FRANCK-HERZFELDsche Theorie und die Theorie der Assimilationseinheit in ihrem Verhältnis zu diesem Fragenkreis einander gegenüberstellen zu können.

---

lassen. Die kurzen Andeutungen lassen nicht erkennen, welche Frage damit gelöst werden soll. Jedenfalls ist die Proportionalität der Assimilation mit der Lichtmenge eines Funkens, solange diese klein ist, ein ganz anderes Problem als die Unabhängigkeit der Assimilation von der Dauer eines Funkens bei gegebener Lichtmenge, wenn diese groß ist. Das erste Phänomän zeigt, daß die Photoprodukte eine im Vergleich zur Funkendauer sehr lange Lebensdauer haben, das zweite zeigt, daß es keine Dunkelreaktionen gibt, die von der Hauptreaktion durch Photoakte getrennt sind und eine mit der Funkendauer kommensurable Reaktionszeit haben. Mit der Quantenausbeute bei kleiner Lichtmenge hat die letztere Frage nichts zu tun.

ARNOLD[1]) hat aus seinen Versuchen über die Hemmung der Assimilation durch ultraviolettes Licht geschlossen, daß ein Reduktionsort im Mittel zerstört wird, wenn nur der 2500. Teil aller Chlorophyllmoleküle im Mittel ein Quant erhält. Das wäre ein wichtiges Argument zugunsten der Assimilationseinheit — obwohl es keineswegs notwendig oder auch nur zu erwarten ist, daß eine vorhandene Assimilationseinheit sich in dieser Weise bemerkbar macht. Auch EMERSON[2]) berichtet in diesem Sinne über ARNOLDs Versuche. Uns scheint jedoch aus seinen Zahlen hervorzugehen, daß jedes einzige Chlorophyllmolekül sechsmal von einem Quant getroffen werden muß, bis ein Reduktionsort zerstört wird. Danach könnte z. B. außer Chlorophyll noch eine fünfmal so große Menge anderer Moleküle vorhanden sein, die das ultraviolette Licht ebenso gut absorbieren wie Chlorophyll, und jedes einzige absorbierende Molekül oder ein beliebig kleiner Bruchteil von ihnen könnte ein Reduktionsort sein. Somit sagen diese Versuche über die Assimilationseinheit nichts. Ihr wichtiges Resultat ist, wie ARNOLD betont, daß der Zerstörungsakt nicht das Zusammenwirken mehrerer Quanten erfordert.

[1]) ARNOLD, W., J. Gen. Physiol. **17** (1933) 135 und 145. [2]) EMERSON, R., Ergebn. d. Enzymforsch. **1936**, loc. cit.

Zur Theorie der Assimilation.

II. Die Assimilationstheorie von FRANCK und HERZFELD.

Von

Kurt Wohl.

(Eingegangen am 1. 7. 37.)

FRANCK und HERZFELD halten die Existenz einer Assimilationseinheit im Sinne von GAFFRON und WOHL aus physikalischen Gründen für unwahrscheinlich (siehe darüber die folgende Abhandlung IV). Sie ersetzen die Annahme der Assimilationseinheit durch zwei andere: 1. Das Konstantwerden der Assimilation mit steigender Lichtintensität soll durch eine photochemisch ausgelöste Reaktionskette zustande kommen. 2. Das Fehlen einer Induktionsperiode — die bei der schwachen von WARBURG und NEGELEIN angewandten Belichtung nach GAFFRON und WOHL ohne Annahme einer Assimilationseinheit ~ 50 Minuten betragen müßte — soll daher rühren, daß schon durch das erste Lichtquant aus einem CO_2-Molekül $^1/_2$ O_2-Molekül entwickelt wird.

Wir glauben in Kapitel III zeigen zu können, daß eine Reaktionskette mit den durch die Assimilationsversuche geforderten Eigenschaften kinetisch nicht möglich ist. In Kapitel II wird ausgeführt, daß das zur Durchführung der Annahmen 1 und 2 aufgestellte Reaktionsschema energetisch nicht möglich und kinetisch bedenklich ist. In Kapitel IV werden Versuche zur Prüfung der Frage, ob bei kleiner Lichtintensität eine Induktionsperiode der obengenannten Größenordnung vorhanden ist, vorgeschlagen, und wird auseinandergesetzt, daß die Annahme 2 die Induktionsperiode der O_2-Entwicklung nicht beseitigt, sondern nur auf die Hälfte verkürzt und in der Richtung umkehrt. Dagegen hat diese Annahme als neue Erscheinung eine Induktionsperiode des assimilatorischen Quotienten von der vollen obengenannten Dauer zur Folge. Zur Vermeidung von Induktionsperioden bei kleiner Intensität ist nur eine Theorie der Lichtsammlung (der Assimilationseinheit) geeignet. In Kapitel V wird darauf hingewiesen, daß die maximale Assimilation in Funkenlicht nach der Theorie von FRANCK und HERZFELD im Gegensatz zu dem Befund von EMERSON und ARNOLD ziemlich stark von der Temperatur abhängen müßte. Schließlich wird bemerkt, daß ein Verzicht auf die Assimilationseinheit zu der Folgerung führte, daß nach längerer schwacher Belichtung Photozwischenprodukte mit einer mittleren Lebensdauer von mindestens etwa 1 Stunde in relativ hoher Konzentration in der Zelle vorkommen müßten; bisher hat man keine gefunden. Kapitel I beschäftigt sich mit reaktionskinetischen Überlegungen, die FRANCK und HERZFELD im Anschluß an Ausführungen von GAFFRON und WOHL angestellt haben.

I. Allgemeine reaktionskinetische Betrachtungen.

Gegen die von J. FRANCK im Jahre 1935 veröffentlichte Assimilationstheorie[1]) hatten GAFFRON und WOHL[2]) und der Verfasser[3]) ver-

[1]) FRANCK, J., Naturwiss. **23** (1935) 226. [2]) GAFFRON, H. und WOHL, K., Naturwiss. **24** (1936) 81. [3]) WOHL, K., Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 152.

schiedene Bedenken erhoben. Diejenigen, zu denen FRANCK[4]) Stellung genommen hat, bedürfen einer erneuten Diskussion. Zunächst wurde gezeigt, daß das spezielle Reaktionsschema, insbesondere die Bildung von H_2O_2 als Zwischenprodukt, energetisch äußerst unwahrscheinlich ist, und weiter wurde allgemein darauf hingewiesen, daß eine gute Quantenausbeute und zugleich eine lange Lebensdauer der Photozwischenprodukte, wie sie beide für die Assimilation charakteristisch sind, nur möglich ist, wenn die Energie des absorbierten Lichtquantes die für einen bestimmten Photoprozeß thermodynamisch notwendige Mindestenergie um eine gewisse „Aktivierungsenergie" überschreitet. Für einen Austausch zweier Gruppen in einem Molekülkomplex übersteigt diese Aktivierungsenergie 10 kcal, für Dissoziationsprozesse sind geringere Beträge ausreichend. (Diese beiden Arten von Vorgängen waren in dem FRANCKschen Reaktionsschema enthalten.)

J. FRANCK und K. F. HERZFELD[1]) haben diese Betrachtungen mit einer gewissen Einschränkung versehen: sie zeigen, daß während einer Lebensdauer von 10^{-8} Sekunden des primären Anregungszustandes etwa 7 kcal aus der Umgebung zur Verfügung stehen, um einen energetisch höheren Zustand zu erreichen, so daß also die Energie des Lichtquantes um diesen Betrag unter der insgesamt aufzuwendenden Energie liegen darf.

Für den Fall eines Gruppenaustausches innerhalb eines Moleküls ändert diese Überlegung jedoch nichts, da ein auf diese Weise erzeugter langlebiger Zustand sich sehr schnell in den primären Photozustand zurückverwandelt, der die Energie durch Fluorescenz oder Zerstreuung verliert. Hier bleibt die Tabelle über die erforderlichen Energiebeträge bei GAFFRON und WOHL (loc. cit., S. 83) grundsätzlich bestehen.

Diese wurde in folgender Weise gewonnen: Absorbieren a_0 Moleküle pro Sekunde N-Quanten, ist die stationäre Konzentration des primären Anregungszustandes bei gegebener Belichtung a, die des metastabilen Zustandes mit einer um E kleineren Energie b, hat a eine Fluorescenzperiode von 10^{-8} Sekunden, eine mittlere Lebensdauer von 10^{-10} Sekunden infolge allgemeiner Energiezerstreuung, geht a im Mittel nach einer Zeit von 10^{-13} Sekunden in b über, und hat b

[1]) FRANCK, J. und HERZFELD, K. F., J. physic. Chem. **41** (1937) 97.

eine mittlere Lebensdauer von $t = 10^{-x}$ sec, so gilt für den stationären Zustand genähert:

$$+\frac{da}{dt} = a_0 N + b \cdot 10^{13} \cdot e^{-E/RT} = -\frac{da}{dt} = a(10^8 + 10^{10} + 10^{13}) \approx a \cdot 10^{13}$$

$$+\frac{db}{dt} = a \cdot 10^{13} = -\frac{db}{dt} = b(10^x + 10^{13} \cdot e^{-E/RT}).$$

Daraus folgt durch Eliminierung von b:

$$a = a_0 N (10^{-13} + 10^{-x} \cdot e^{-E/RT}).$$

Der relative Verlust an Lichtquanten ist:

$$\frac{a(10^8 + 10^{10})}{N a_0} \approx 10^{-3} + 10^{10 - x - E/2{\cdot}303\,RT} \approx 10^{10 - x - E/2{\cdot}303\,RT}.$$

Soll dieser Verlust bei Zimmertemperatur nicht mehr als $0{\cdot}04 = 10^{-1{\cdot}4}$ betragen, so muß zwischen x und E die Beziehung gelten:

$$E = 2{\cdot}303\,RT\,(11{\cdot}4 - x) = 1{\cdot}36\,(11{\cdot}4 - x).$$

Wenn wir für das in eine Assimilationseinheit zusammengeschlossene Chlorophyll (siehe die folgende Abhandlung IV) die allgemeine Energiezerstreuung ausschließen — Experimente über diese Frage dürften nicht vorliegen —, so gilt statt der obigen Gleichung:

$$E = 1{\cdot}36\,(9{\cdot}4 - x).$$

Aus diesen Gleichungen folgt das geringste Energiedefizit E des metastabilen gegenüber dem primären Anregungszustand, d. h. der minimale Energieverlust, der mit einer gewissen Lebensdauer t des metastabilen Zustandes verträglich ist. Bei der Assimilation tritt an Stelle der natürlichen Lebensdauer von b eine künstliche, nämlich die Zeit bis zum Eintreffen des nächsten aktivierenden Lichtquants, und für eine gute Quantenausbeute ist die weitere Bedingung zu stellen, daß die natürliche Lebensdauer hinreichend lang ist, um während des mittleren zeitlichen Quantenabstandes Nebenreaktionen auszuschließen. Tabelle 4[1]) gibt einige Zahlenwerte:

Tabelle 4.

x	t (sec)	E (kcal) mit Energiezerstreuung	E (kcal) ohne Energiezerstreuung
8	10^{-8}	4·6	1·9
4	10^{-4}	10·0	7·3
0	1	15·5	12·8
−4	10^4	21	18

[1]) Die Tabellen und Formeln werden in der Folge von Abhandlungen über die Assimilation, von denen diese die zweite ist, durchgezählt.

Im übrigen deckt sich die Auffassung dieser Reaktionsart bei Franck und Herzfeld, zumindest in den praktischen Konsequenzen, mit der unseren.

Bei der Photodissoziation setzt die Forderung der guten Quantenausbeute, wenn man darunter eine solche von 96 % versteht, den von Franck und Herzfeld berechneten Wert von 7 kcal auf 5 kcal herab, da in diesem Falle die Energie maßgebend ist, die in dem 0·04fachen der Lebensdauer des Primärproduktes im Mittel zur Verfügung steht. Außerdem ist zu befürchten, daß bei einer faktischen mittleren Lebensdauer — und auf diese, nicht auf die des ungestörten Systems kommt es ja an — von 10^{-8} Sekunden nur ein Teil der in diesem Zustand befindlichen Moleküle dissoziiert, selbst wenn die Energie zur Dissoziation voll ausreicht. Für eine gute Quantenausbeute muß mit einer wesentlich kleineren faktischen Lebensdauer gerechnet werden. Damit vermindern sich aber die aus der Umgebung bei Zimmertemperatur zur Verfügung stehenden Energiebeträge noch weiter erheblich.

Im übrigen behandeln die Autoren die Quantenausbeute bei der Photodissoziation thermodynamisch, indem sie die Rückreaktion bei einer gegebenen Konzentration der Dissoziationsprodukte berechnen. Das ist natürlich nur möglich, wenn man für letztere Anhaltspunkte besitzt. Der Ansatz der Autoren besteht darin, daß die Reaktion, die das Photoprodukt H_2O_2 zerstörte, identisch mit der langsamsten Dunkelreaktion der Assimilation sei, also eine mittlere Reaktionszeit von $\sim$ 0·02 Sekunden habe. Damit stellt sich eine H_2O_2-Abspaltung noch ungünstiger als nach der Auffassung von Gaffron und Wohl, die diese Hypothese für unrichtig halten[1]) und unter Voraussetzung einer stationären Konzentration „Null" des H_2O_2 lediglich die Rückreaktion der durch Dissoziation entstandenen Molekülindividuen unmittelbar nach dem Trennungsakt berücksichtigt haben. Dementsprechend schreiben Franck und Herzfeld[2]): „The energy relations mentioned above make it improbable that H_2O_2 is the peroxyd". Bezüglich der Beurteilung der Möglichkeit von Perameisensäure als Zwischenstoff schließen sie sich unserer Argumentation an.

II. Energetische Prüfung der Theorie von Franck und Herzfeld.

Wir wollen nun die Assimilationstheorie von Franck und Herzfeld[2]) auf ihre Möglichkeit prüfen und beginnen mit der Unter-

---

[1]) Siehe dazu: Gaffron, Biochem. Z. **292** (1937) 241. [2]) Franck, J. und Herzfeld, K. F., J. chem. Physics **5** (1937) 237.

suchung der energetischen Frage. Die Autoren setzen voraus, daß sich die Reaktionen auf Oberflächen abspielen. Um die Induktionsperiode zu vermeiden, nehmen sie an, daß schon nach dem ersten Lichtquant Sauerstoff, und zwar $^1/_2$ Molekül, entwickelt wird. Das ist natürlich energetisch nur denkbar, wenn die Energie einer chemischen Reaktion mit einem anderen Stoff Hilfe leistet. Demnach ist der erste Schritt (Chl = Chlorophyll):

$$Chl \cdot H_2CO_3(x_1) + ROH + h\nu \xrightarrow{k_1} Chl \cdot RC(OH)_2OOH\,(x_2). \quad (1)$$

H_2CO_3 ist irgendwie an Chlorophyll angelagert[1]); ROH soll ein Eiweißmolekül der Oberfläche des Chloroplasten sein; das Reaktionsprodukt ist eine ortho-Percarbonsäure; die x-Werte sind Anzahl Moleküle pro Quadratzentimeter (siehe weiter unten); k_1 ist die Geschwindigkeit der Photoreaktion, also die Zahl der pro Sekunde von 1 Chlorophyllmolekül absorbierten Lichtquanten. In einer nachfolgenden Dunkelreaktion soll das erwähnte halbe Sauerstoffmolekül entwickelt werden, wobei eine Carbonsäure zurückbleibt:

$$Chl \cdot RC(OH)_2OOH\,(x_2) \xrightarrow{k_2} Chl \cdot RCOOH\,(x_3) + H_2O + {}^1/_2 O_2. \quad (2)$$

k_2 ist die Geschwindigkeitskonstante, $1/k_2$ die mittlere Reaktionszeit der Dunkelreaktion oder Blackman-Periode T. Das zweite Quant macht die chemische Reaktion, die beim ersten Schritt mithalf, rückgängig:

$$Chl \cdot RCOOH\,(x_3) + H_2O + h\nu \xrightarrow{k_1} Chl \cdot HCOOH\,(x_4) + ROH. \quad (3)$$

Die Produkte sind an Chlorophyll assoziierte Ameisensäure und das ursprüngliche Eiweißmolekül ROH. Nun wiederholt sich dasselbe Spiel mit $Chl \cdot HCOOH$ statt $Chl \cdot HOCOOH$ als Ausgangsprodukt und $Chl \cdot HCOH$ statt $Chl \cdot HCOOH$ als Endprodukt:

$$Chl \cdot HCOOH\,(x_4) + ROH + h\nu \xrightarrow{k_1} Chl \cdot HRC(OH)OOH\,(x_5). \quad (4)$$

$$Chl \cdot HRC(OH)OCH\,(x_5) \xrightarrow{k_2} Chl \cdot HRC = O\,(x_6) + H_2O + {}^1/_2 O_2. \quad (5)$$

(Franck und Herzfeld schreiben statt dessen $Chl \cdot HRC(OH)_2$).

$$Chl \cdot HRC = O(x_6) + H_2O + h\nu \xrightarrow{k_1} Chl \cdot H_2C = O + ROH. \quad (6)$$

---

[1]) Gaffron und Wohl haben loc. cit. Gründe dafür beigebracht, daß H_2CO_3 an einen anderen Reduktionsort angelagert ist und Chlorophyll nur die Rolle eines Sensibilisators spielt. Auf diese Funktion des Chlorophylls hat schon Gaffron (Biochem. Z. **264** (1933) 271) nachdrücklich hingewiesen. Da jedoch Franck und Herzfeld — im Unterschied zu Franck (1935) loc. cit. — über die Art der Bindung von CO_2 an Chlorophyll keine Annahmen machen, bleibt die Theorie völlig ungeändert, wenn man sich das Chlorophyllmolekül durch einen mit dem Chlorophyllmolekül verbundenen anderweitigen Reduktionsort ersetzt denkt.

Die Annahme, daß die Absorption von einem Lichtquant bereits zur Entwicklung von $^1/_2 O_2$ führt, zwingt zur Annahme eines zweiten Schrittes mit gleicher Wirkung (Reaktion 4) und führt so zur Annahme von zwei zwischen den Photoreaktionen liegenden Dunkelreaktionen (Reaktionen 2 und 5), denen FRANCK und HERZFELD die gleiche Geschwindigkeit (BLACKMAN-Periode) zuschreiben. Das Endprodukt soll offenbar „unendlich schnell" Formaldehyd abstoßen und — bei Sättigung des Systems mit CO_2 — von neuem CO_2 anlagern.

Als zur Verfügung stehende Quantenenergie pro Mol betrachten FRANCK und HERZFELD 43 kcal entsprechend einer Wellenlänge von 6700 Å. GAFFRON und WOHL hatten mit 42 kcal gerechnet, doch sollen weiterhin 43 als maßgebend angesehen werden. Über die eigene energetische Abschätzung bemerken FRANCK und HERZFELD nur, daß sie die Bindungsenergie zwischen R und OH mit 70 kcal angenommen haben und im übrigen mit den üblichen Energiewerten gerechnet hätten. Damit habe sich für die Reaktionsschritte 1 und 3 ein so geringer thermodynamischer Energiebedarf ergeben, daß noch gewisse Überschußbeträge zur Verhinderung einer Rückreaktion verfügbar seien (siehe Kap. I).

Man kann die Rechnung auf zwei Wegen durchführen, einmal soweit möglich den Energiebedarf eines Schrittes direkt aus den Bindungsenergien berechnen, zweitens mit einem Modellstoff ROH diese Größe lediglich aus gemessenen Wärmetönungen ermitteln. Zur Berechnung von Schritt 1 aus den Bindungsenergien zerlegen wir ihn in folgende Unterschritte:

Tabelle 5.

	Wärmetönung in kcal	
a) Übergang von Kohlensäure zu Perameisensäure	− 88[1]	− 88
b) Abreißen eines H von Perameisensäure	− 92	− 99
c) Abreißen eines OH von R (Kohlenwasserstoffrest)	− 74	− 80
d) Vereinigung von R und Perameisensäurerest	+ 71	+ 84
e) Vereinigung von R und OH	+118	+118
Energiebedarf für Schritt 1	− 65	− 65

Die Zahlen sind meist dem Buch von KREMANN[2]) entnommen; die zweitgenannten Zahlen sind die dort gleichfalls angegebenen

[1]) Siehe WOHL, K., loc. cit. [2]) KREMANN, R., Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Dresden und Leipzig 1937.

Schätzungen von PAULING. Die Zahlen für die Unterschritte *b* und *d* gelten für einen Kohlenwasserstoffrest und nicht für einen Perameisensäurerest; daß aber zumindest der Unterschied dieser beiden Zahlwerte (15 bis 21 kcal), auf den es ankommt, Vertrauen verdient, zeigt die zweite Prüfungsmethode.

Zur Berechnung des Energiebedarfs aus Wärmetönungen fassen wir zunächst die Schritte 1 und 2 zusammen zu der Bruttoreaktion: $H_2CO_3 + ROH = RCOOH + {}^1/_2O_2 + H_2O$. Für den Fall, daß *R* der Propylrest ist, also *RCOOH* Buttersäure, sind die Zahlen dem LANDOLD-BÖRNSTEIN zu entnehmen. Andererseits ist der Schritt 2 für den Fall, daß *R* gleich *H* gesetzt wird, bekannt; er ist dann der Übergang von Perameisensäure in Ameisensäure. Nehmen wir an, daß die Energiebilanz der letzteren Reaktion von dem chemischen Charakter des an ihr ja nicht direkt beteiligten *R* nicht erheblich beeinflußt wird, so liefert die Differenz der beiden Wärmetönungen die gesuchte des Schrittes 1. In der folgenden Tabelle sind die charakteristischen Energiegrößen für die genannten Reaktionen und auch gleich die für die Reaktion 3 enthalten.

Tabelle 6.

	Zustand gelöst bzw. flüssig		Zustand gasförmig bzw. flüssig	
	W	*G*	*W*	*G*
Schritt 1 + 2	−45	−42	−38	−44
Schritt 2	+21	+28	+25	+21
Schritt 1	−66	−70	−63	−65
Schritt 3	−22	−21	−25	−23

Für alle *R* enthaltenen Stoffe ist der flüssige Zustand angenommen; links sind H_2CO_3 und *HCOOH* als gelöst, H_2O als flüssig gerechnet, rechts sind alle drei monomolekular gasförmig vorausgesetzt. *W* ist die Wärmetönung, *G* die Affinität unter Standardbedingungen. Große Unterschiede zwischen beiden Größen sind nicht vorhanden; die Übereinstimmung mit dem nach der ersten Methode gewonnenen Resultat ist sehr gut.

Wir hatten in Tabelle 5 angenommen, daß die Bindung von *H* an den Perameisensäurerest um 15 bis 21 kcal fester sei als die von *R* (Kohlenwasserstoffrest). Wir können das nun für den Ameisensäurerest statt des Perameisensäurerestes beweisen: Schritt 3 gibt für die Bindungsenergien folgende Bilanz:

Tabelle 7. Wärmetönung in kcal.

Trennung von R und $COOH$.	$-x$	$-x$
Trennung von H und OH . .	-118	-118
Vereinigung von R und OH .	$+74$	$+80$
Vereinigung von H und $COOH$	$+y$	$+y$
Wärmetönung des Schrittes 3	-25	-25

Es folgt $y-x=19$ bzw. 13 in guter Übereinstimmung mit unserer Annahme. Daß wir den Eiweißrest R bei unserer Rechnung durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt haben, kann wenig ausmachen: die von FRANCK und HERZFELD angenommene Bindungsenergie zwischen R und OH ist der von uns benutzten ähnlich, und die $C-C$-Bindung zwischen R und Perameisensäure dürfte, im Falle R ein Eiweißrest ist, eher geringer sein.

Demnach werden für die erste Photoreaktion thermodynamisch etwa 20 kcal mehr gebraucht als optisch zur Verfügung stehen, während, wie auch FRANCK und HERZFELD andeuten, für eine gute Quantenausbeute ein Überschuß an optischer Energie nötig wäre.

Für Schritt 3 bestehen nach Tabelle 3 energetisch keine Bedenken. Schritt 2 soll freiwillig als Dunkelreaktion vor sich gehen, was nach der thermodynamischen Bilanz gleichfalls möglich ist. Kinetisch ist die Abspaltung von $^1/_2$ Mol O_2 in Schritt 2 jedoch nicht ohne weiteres zu verstehen. Wegen der hohen Abspaltungsenergie für das O-Atom kann in einem Akt immer nur ein ganzes Molekül O_2 entstehen. Die Reaktion könnte so vor sich gehen, daß zwei Permoleküle miteinander reagieren. Das ist, wie ARNOLD[1]) bewiesen hat, nicht der Fall. Oder es könnte das Permolekül mit einem Enzym reagieren, das zu dem Prozeß ein O-Atom beisteuert und sich später ein O-Atom aus der Umgebung wieder verschafft. Wenn die betrachtete Reaktion die langsamste Dunkelreaktion sein soll, so muß, wie in der folgenden Abhandlung III auseinandergesetzt, das Enzym mit dem lockeren O-Atom an das Permolekül assoziiert sein. Nach der Reaktion müßten die Enzymmoleküle abdissoziieren, sich teilweise mit molekularem O_2 verbinden und in einem Stoß zwischen einem O_2-beladenen und freien Enzym das O_2 zwischen beide verteilen. Die so gebildeten „O-Enzyme" könnten sich wieder an ein Permolekül anlagern. Oder es könnte jedes Permolekül mit einem Enzym verbunden sein, das das O-Atom aufnimmt, abdissoziiert und später mit einem gleichen Molekül in bimolekularer Reaktion O_2 entwickelt. Nach beiden Auffassungen müßten in der Zelle freibewegliche Moleküle, die ein lockeres

[1]) ARNOLD, W., J. Gen. Physiol. **17** (1933) 145.

O-Atom enthalten, in größerer Konzentration vorkommen. Dem müßte ein Oxydationsvermögen entsprechen, das nicht gefunden wurde und das auch mit dem biologischen Milieu kaum verträglich ist. Wir halten daher den von FRANCK und HERZFELD eingeführten Typus der Dunkelreaktion für unwahrscheinlich[1]).

Die Percarbonsäure soll nach der Theorie der Autoren (siehe weiter unten) auch lichtempfindlich sein und soll in einem Photoakt ein OH-Radikal abspalten, das eine Reaktionskette in Gang bringt. In H_2O_2 ist HO an O mit etwa 52 kcal gebunden. Für die Persäure erhält man aus der Bilanz des Schrittes 2, wie die folgende Tabelle 4 zeigt, als Bindungsenergie des OH 51 kcal. (Bei der Berechnung wurde auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung 1 H_2O abgezogen.)

Tabelle 8. Wärmetönung in kcal.

Abtrennung des OH von $-OC(O)R$ . . .	$-x$
Dissoziation von OH in $O+H$	-100
Vereinigung von H mit $-OC(O)R$	$+118$?
Bildung von $^1/_2$ O_2 aus O	$+58$
Wärmetönung des Schrittes 2	$+25$

Nach GAFFRON und WOHL ist noch eine zusätzliche Energie von etwa 6 kcal nötig, damit das abdissoziierende Radikal die umgebende Wasserhülle durchbricht und so an der sofortigen Rückreaktion verhindert wird. Die ketteneinleitende Photoreaktion ist also bei einer Quantenenergie von 43 kcal pro Mol kaum möglich.

Über die Energetik der zweiten Hälfte des Reaktionsmechanismus von FRANCK und HERZFELD, d. h. die Schritte 4 bis 6, möge die folgende Tabelle unterrichten (R ist wieder das Propylradikal).

Tabelle 9.

	W (flüssig)	W (gasförmig)
Schritt 4+5	-47	-44
Schritt 6	-23	-17

Alle R-haltigen Stoffe sind als flüssig gerechnet, links sind Formaldehyd und H_2O als flüssig, Ameisensäure als gelöst, rechts diese drei Stoffe als monomolekular gasförmig gerechnet. Die Zahlen sind den entsprechenden der Tabelle 3 sehr ähnlich. Für die Aufteilung der Bruttoreaktion 4+5 in die Einzelschritte liegen thermochemische Unterlagen nicht vor; wahrscheinlich sind beide Absolutbeträge für die

[1]) Neuerdings nimmt GAFFRON, Naturw. 25 (1937) 460 die Existenz eines O_2-beladenen beweglichen Enzyms an; das ist aber etwas durchaus anderes als ein Enzym mit einem lockeren O-Atom.

Einzelschritte 4 und 5 größer als für die Schritte 1 und 2 (Tabelle 6); der Meinung scheinen auch FRANCK und HERZFELD zu sein. [Unter den hier nicht näher beschriebenen Folgereaktionen der Photodissoziation der Persäure (x_2) und des Peraldehyds (x_5) scheint die Dunkelreaktion dieser Körper mit dem Radikal OH (Schritte 5d und 6d in der Arbeit von FRANCK und HERZFELD) mit der Wärmetönung Null zu verlaufen, also bezüglich der Ausbeute fraglich zu sein.]

Das spezielle Reaktionsschema von FRANCK und HERZFELD ist somit nicht haltbar. Für den im nächsten Kapitel behandelten Teil der Theorie ist nur das eine Resultat unserer energetischen Analyse wichtig: daß die ketteneinleitende Photodissoziation der Permoleküle kaum möglich ist. Das sonstige Reaktionsschema könnte weitgehend umgestaltet werden, ohne daß der im folgenden Kapitel besprochene Grundgedanke der Theorie aufgegeben werden müßte. Dagegen ist der im übernächsten Kapitel besprochene Teil der Theorie darauf angewiesen, daß ein Reaktionsschema von genau dem FRANCK-HERZFELDschen Typus chemisch-energetisch realisierbar ist.

III. Die Kinetik der Theorie von FRANCK und HERZFELD bei mittleren und hohen Lichtintensitäten.

a) Darstellung der Theorie.

Nach der vorangehenden Abhandlung I ist in der Pflanze für jeden Reduktionsort, an den CO_2 assimilierbar gebunden ist, eine „mengenmäßige Assimilationseinheit" von Z-Chlorophyllmolekülen vorhanden. Z ist etwa gleich 2500[1]). Ein großer Teil dieser Chlorophyllmoleküle, vielfach nahezu sämtliche, bilden eine „Wirkungseinheit" aus z-Chlorophyllmolekülen, die einen Reduktionsort mit Lichtquantenenergie beliefert, so daß gilt $z \leqq Z$. In der Folge der Assimilationsprozesse gibt es eine langsamste Dunkelreaktion, die BLACKMAN-Reaktion, mit der mittleren Reaktionszeit $T = 1/k_2 = 0{\cdot}012$ sec bei 25° C[1]). Die empirischen Unterlagen für die Berechnung dieser Werte sind die folgenden: Bei Belichtung mit Funken in hinreichend großen Zeitabständen ist die durch Steigerung der Funkenintensität erzielbare maximale Assimilation pro Funke und Chlorophyllmolekül gleich $1/Z = 1/2500$ (Gleichung (11b) und Tabelle 1 der Abhandlung I). Bei Dauerbelichtung ist die maximale Assimilation v pro Sekunde und Chlorophyllmolekül (Anzahl der letzteren ν) gleich $\frac{v}{\nu} = \frac{1}{ZT} \approx \frac{1}{30}\,\text{sec}^{-1}$ (Gleichung (8) und Tabelle 1 der Abhandlung I). Daraus folgt der angegebene Wert für T. Die Lichtintensität, die bei Dauerbeleuchtung für die Hälfte der maximalen Assimilationsrate nötig ist, die „Halbwertsintensität", ist gleich $\frac{N_{(1/2)}}{\nu} = k_{1\,(1/2)} = \frac{4}{zT} \approx 0{\cdot}208$ (N = Zahl der absorbierten Quanten pro Sekunde, k_1 = Geschwindigkeitskonstante der Photoreaktionen; Gleichung (9a) und Tabelle 1 der Abhandlung I). Daraus folgt $z \cdot T = 19{\cdot}2$ und mit obigem T-Wert $z \approx 1600$.

---

[1]) EMERSON, R. und ARNOLD, W. J, Gen. Physiol. **16** (1932) 191.

Franck und Herzfeld sehen nun in den hohen Werten für die Mengeneinheit der Assimilation Z und die Wirkungseinheit z eine rein formale Beschreibung eines Tatbestandes und versuchen, das frühe Umbiegen der Assimilationskurve (großes z) und die geringe maximale Assimilation [großes Z) damit zu erklären, daß die Produkte des ersten und dritten Quants, Persäure (x_2) und Peraldehyd (x_5) (siehe S. 126) ihrerseits, wenn sie während ihrer Lebensdauer T ein Lichtquant empfangen, dissoziieren und so zu einer Reaktionskette Anlaß geben, die die Sauerstoffproduktion unterbindet und CO_2 (x_1) und Ameisensäure (x_4) zurückbildet.

Das auf S. 126 angegebene Reaktionsschema von Franck und Herzfeld ohne Kette führt, wenn wir als Reduktionsort mit den Autoren ein einzelnes Chlorophyllmolekül ansehen und der Einfachheit halber den Wirkungsgrad des Chlorophylls gleich 1 setzen ($Z = z = 1$), zu der Gleichung für die Assimilationsgeschwindigkeit (v) pro Chlorophyllmolekül

$$\frac{v}{\nu} = \frac{k_1}{2k_1/k_2 + 4} \qquad (19)^{1)}$$

(vgl. Gleichung (5), Abhandlung I). ν bedeutet hier genauer die Anzahl Chlorophyllmoleküle pro 1 cm² Oberfläche. Der Grenzwert für hohe Intensität ($k_1 \gg k_2$) ist $k_2/2$ und nicht, wie Franck und Herzfeld annehmen, $k_2/4$ (Gleichung (5) gibt k_2). Die Halbwertsintensität liegt bei $k_1/k_2 = 2$, während Gleichung (5) den Wert 4 gibt. Bei kleinen Intensitäten besteht kein Unterschied.

Natürlich ließe sich Gleichung (19) durch Einführung der Größen z und Z analog Gleichung (5) ausgestalten; wir haben in Abhandlung I die formelmäßige Behandlung der unterteilten Blackman-Periode beiseite gelassen.

Die von den Autoren angenommene Reaktionskette können wir unter Überspringung von „unendlich schnell" weiterreagierenden Zwischenstoffen folgendermaßen schreiben:

$$Chl \cdot RC(OH)_2OOH(x_2) \xrightarrow{k_1} Chl \cdot H_2CO_3(x_1) + OH(y_2) + R(y_3). \qquad (7)$$

Die beiden Radikale OH und R katalysieren nun den Zerfall anderer Persäuremoleküle (und Peraldehydmoleküle, siehe weiter unten) nach den Gleichungen

$$Chl \cdot RC(OH)_2OOH + OH \xrightarrow{k_{13}} Chl \cdot H_2CO_3 + ROH \text{ (konstant)} + OH. \qquad (8)$$

$$Chl \cdot RC(OH)_2OOH + R \xrightarrow{k_{10}} Chl \cdot H_2CO_3 + ROH + R. \qquad (9)$$

Entsprechend haben wir mit Peraldehyd die Reaktionen:

$$Chl \cdot RCH(OH)OOH(x_5) \xrightarrow{k_1} Chl \cdot HCOOH(x_4) + OH(y_2) + R(y_3). \qquad (10)$$

$$Chl \cdot RCH(OH)OOH + OH \xrightarrow{k_{15}} Chl \cdot HCOOH + ROH + OH. \qquad (11)$$

$$Chl \cdot RCH(OH)OOH + R \xrightarrow{k_{12}} Chl \cdot HCOOH + ROH + R. \qquad (12)$$

Die Konzentration der Radikale $OH(y_2)$ und $R(y_3)$ wird im stationären Zustand durch die Reaktionen (8), (9), (11) und (12) nicht verändert. Der Produktion der

[1]) Siehe die Anm. 1 auf S. 124.

Radikale durch die Reaktionen (7) und (10) stehen zwei nicht näher gekennzeichnete monomolekulare Verschwindereaktionen entgegen:

$$OH \xrightarrow{k_{22}} \text{unwirksamer Stoff.} \qquad (13)$$

$$R \xrightarrow{k_{23}} \text{unwirksamer Stoff.} \qquad (14)$$

$1/k_{22}$ und $1/k_{23}$ ist die mittlere Lebensdauer der Radikale OH und R. Die Länge der OH-Kette ist gleich der Zahl der durch OH während seiner Lebensdauer verursachten Reaktionsereignisse, also gleich $(x_2 \cdot k_{13} + x_5 \cdot k_{15})/k_{22}$, die Länge der R-Kette ist $(x_2 \cdot k_{10} + x_5 \cdot k_{12})/k_{23}$. Die durch ein Paar erzeugter R- und OH-Radikale zerstörte Anzahl Persäuremoleküle ist gleich

$$x_2 \left(\frac{k_{13}}{k_{22}} + \frac{k_{10}}{k_{23}}\right) = x_2 \cdot \zeta; \qquad (20\,\text{a})$$

die entsprechende Zahl für den Peraldehyd ist gleich

$$x_5 \left(\frac{k_{15}}{k_{22}} + \frac{k_{12}}{k_{23}}\right) = x_5 \cdot \zeta'. \qquad (20\,\text{b})$$

Franck und Herzfeld setzen

$$\zeta = \zeta'. \qquad (21)$$

Die natürlichste Deutung für diese Annahme ist unseres Erachtens die, daß $k_{13} = k_{15}$ und $k_{10} = k_{12}$ ist. Mit $\zeta = \zeta'$ folgt nach Franck und Herzfeld für den stationären Zustand

$$x_1 = x_4; \quad x_2 = x_5; \quad x_3 = x_6; \quad x_3 = x_2 \cdot k_2/k_1; \quad x_1 = x_2 (k_2/k_1 + 1 + 2\,\zeta \cdot x_2). \qquad (22)$$

$$y_2 = 2\,k_1 \cdot x_2/k_{22}; \quad (23\,\text{a}) \qquad\qquad y_3 = 2\,k_1 \cdot x_2/k_{23}; \quad (23\,\text{b})$$

$$\frac{v}{\nu} = \frac{k_1 x_3}{\nu} = \frac{k_2 x_2}{\nu} = \frac{k_2^2 (1 + k_1/k_2)}{2\,k_1 \nu \cdot \zeta} \left(\sqrt{1 + \frac{k_1^2\, \zeta \cdot \nu}{k_2^2 (1 + k_1/k_2)^2}} - 1\right). \qquad (24)\,[1]$$

Kleine Intensität:

$$v/\nu = k_1/4 \text{ und } x_1 = x_3 = x_4 = x_6 = \nu/4, \qquad (25\,\text{a})$$

wie nach Gleichung (19) und analog Gleichung (5).

Hohe Intensität:

$$\frac{v_{\max}}{\nu} = \frac{k_2}{2\sqrt{\zeta \nu}} \approx \frac{1}{30}\,[2]; \qquad (26\,\text{a})$$

die entsprechende Größe in der Theorie der Assimilationseinheit ist nach Gleichung (8) Abhandlung I $1/ZT$[2]).

$$\frac{x_2}{\nu} = \frac{1}{2\sqrt{\zeta \nu}}; \quad (26\,\text{b}) \qquad\qquad \frac{x_3}{\nu} = \frac{k_2}{2\,k_1 \sqrt{\zeta \nu}}; \quad (26\,\text{c})$$

$$\frac{x_1}{\nu} = \frac{1}{2} - \frac{x_2 + x_3}{\nu} \approx \frac{1}{2}. \qquad (26\,\text{d})$$

Halbwertsintensität:

$$k_{1\,(1/2)} = \frac{4\,k_2}{3\sqrt{\zeta \nu}} \approx 0{\cdot}208\,[2]); \qquad (27)$$

in der Theorie der Assimilationseinheit entspricht dem nach Gleichung (9a) Abhandlung I $4/zT$[2]). Aus Gleichung (26a) und (8) folgt also

$$\sqrt{\zeta \nu} = Z/2, \qquad (28)$$

---

[1]) Unter den hier angenommenen Voraussetzungen ($z = Z = 1$, hohe CO_2-Konzentration) ist $\Sigma x + \Sigma y = \nu$. [2]) Siehe die Einleitung zu diesem Kapitel. Zahlenwerte gültig für 25° C.

aus Gleichung (27) und (9a):

$$\sqrt{\zeta\nu} = z/3 \quad (29)$$

entsprechend einer etwas anderen Form der Kurve nach beiden Theorien.

$2\zeta x_2$ ist die Gesamtzahl der durch ein Radikalpaar R und OH bewirkten Rückreaktionen der „Permoleküle" (x_2 und x_5), $\zeta\nu$ ist diese Zahl, wenn — entsprechend der kettenlosen Reaktion bei Lichtsättigung — sämtliche Chlorophyllmoleküle mit Permolekülen besetzt sind. Bei Lichtsättigung nach der FRANCK-HERZFELDschen Kettentheorie ist diese Zahl wegen Gleichung (26b) gleich $\sqrt{\zeta\nu}$. Die Konzentration der Radikale y_2 und y_3 steigt im Gebiet der Lichtsättigung nach Gleichung (23a) und (23b) weiter proportional der Lichtintensität an. Das ist die Vorbedingung für die Erscheinung der Sättigung und ist durch die Annahme monomolekularer Zerfallsreaktionen der Radikale bedingt.

Die Anwendung der FRANCK-HERZFELDschen Theorie ohne Kette auf Versuche mit intermittierender Beleuchtung führt zu Gleichung (16) bzw. (17) der Abhandlung I. Nach der „Kettentheorie" ergibt sich für die maximale Assimilation pro Chlorophyllmolekül und Funke $1/2\sqrt{\zeta\nu}$. (Auf die von den Autoren für diesen Fall entwickelte ausführliche Formel brauchen wir nicht einzugehen.) Dieser Maximalwert entspricht nach Gleichung (28) $1/Z$. So folgt, wenn man nach EMERSON und ARNOLD $Z = 2500$ setzt, für $\sqrt{\zeta\nu}$ der Wert 1250 (nicht 5000, wie FRANCK und HERZFELD annehmen). Aus Gleichung (26a) für die maximale Assimilation bei kontinuierlicher Beleuchtung folgt dann für $1/k_2 = T$ wie in der vorigen Abhandlung der Wert 0·012 Sekunden. Würde man auch $z = 2500$ setzen, also $zT = 30$, so würde nach Gleichung (29) $\sqrt{\zeta\nu}$ gleich 833 werden. Verwendet man, wie in der Einleitung dieses Kapitels und in Gleichung (27) geschehen, die für grüne Blätter geltenden Mittelwerte aus Reihe 2 der Tabelle 1 in Abhandlung I, setzt also $zT = 19{\cdot}2$, $z = 1600$, $k_{1(1/2)} = 0{\cdot}208$, so gibt Gleichung (29) $\sqrt{\zeta\nu} = 533$. Um die Forderung an die Theorie nicht zu überspannen, rechnen wir mit den letztgenannten Zahlen. Die maximale Konzentration der Permoleküle, relativ zu der des Chlorophylls x_2/ν und x_5/ν, wird damit nach Gleichung (26b) je gleich 0·00094; die Konzentration bei der Halbwertsintensität ist halb so groß. Die maximale Zahl der Zerstörungsakte an den Permolekülen durch ein Paar $R + OH$ ist gleich $\sqrt{\zeta\nu} = 533$, bei Halbwertsintensität ist sie halb so groß.

b) Allgemeines zum Modell.

Nach FRANCK und HERZFELD soll sich das Chlorophyllmolekül auf einer Eiweißoberfläche, die mit wässeriger Flüssigkeit bedeckt ist, wie ein zweidimensionales Gas — wohl besser gesagt: wie ein zweidimensional gelöster Stoff — bewegen. Der erste Photoschritt des Hauptschemas besagt nun, daß ein Chlorophyll-CO_2-Komplex, ein Eiweißmolekül und ein Lichtquant miteinander reagieren. Nach WARBURG und NEGELEIN geht bei kleiner Intensität praktisch kein Lichtquant verloren; die mittlere Lebensdauer des primären Photozustandes ist nach FRANCK und HERZFELD rund 10^{-8} Sekunden, also müßte der empfindliche Bezirk des Chlorophyll-CO_2-Komplexes etwa

10^{10}mal in der Sekunde mit einer Eiweißhydroxylgruppe zusammenstoßen. Wir werden sehen, daß das nicht angenommen werden kann, also muß der genannte Komplex mit einer Eiweißgruppe der Oberfläche in dauerndem Kontakt sein, d. h. er muß auf der Oberfläche festliegen. Das gleiche gilt für den Chlorophyll-Ameisensäurekomplex.

Das Produkt des ersten Quants soll durch ein weiteres Quant, das während seiner Lebensdauer absorbiert wird, in Chlorophyll-CO_2, Eiweißradikal und OH zerlegt werden; Chlorophyll-CO_2 wird sich dann an ein anderes Eiweißmolekül anlagern, das Eiweißradikal muß wohl ein unbeweglicher Bestandteil der Oberfläche bleiben, und das OH-Radikal müßte von Permolekül zu Permolekül eilen, um die Kette fortzusetzen. Demnach wären die Reaktionsgeschwindigkeiten k_{10} und k_{12} gleich Null und die Reaktionen Nr. 9 und 12 (S. 132) wären zu streichen. Das Eiweißradikal muß unter Sauerstoffaufnahme regenerieren. Das OH-Radikal muß in monomolekularer Reaktion verschwinden, und zwar einer Reaktion von solcher Geschwindigkeit k_{22}, daß sich für $\sqrt{\nu\zeta}$ der Wert 533 oder mehr ergibt [siehe die Gleichungen (20)].

Ebenso ist die Theorie der Autoren mit der Hypothese II durchführbar, daß ROH irgendein Stoff ist, der in Lösung (bzw. auf der Oberfläche) vorkommt und sich an Chlorophyll-CO_2 und Chlorophyll-$HCOOH$ anlagert (dann könnte an sich auch das Chlorphyll beweglich gedacht werden). Die Konzentration von ROH in Lösung darf variieren, wenn sie nur hoch genug ist, um im Dunkeln einen hohen Prozentsatz von Assoziationsprodukten mit den genannten Komplexen zu liefern.

Wir halten nun die für die Theorie unvermeidliche Annahme, daß sich das Radikal OH auf einer Eiweißfläche frei bewegt, für bedenklich (die Annahme, daß — Hypothese II vorausgesetzt — sich nur das R-Radikal und der Chlorophyll-CO_2-R-Komplex sowie sein „ameisensaures Analogon" frei bewegen, würde die im nächsten Abschnitt dargelegten Schwierigkeiten noch vergrößern). Auf einer Eiweißfläche wechseln Stellen verschiedener Affinität, und OH, auch hydratisiertes OH, wird wegen seiner Kleinheit und seines hohen Dipolmomentes wahrscheinlich an einer Dipolgruppe festgehalten werden. Wir werden diese Bedenken im nächsten Abschnitt zurückstellen, wollen uns aber erinnern, daß alle weiterhin berechneten Geschwindigkeiten obere Grenzen darstellen.

c) Quantitative Prüfung der kinetischen Theorie.

1. Berechnung der absoluten Geschwindigkeiten. Wir wollen nunmehr die Absolutwerte der Reaktionsgeschwindigkeit unter der Annahme einer zweidimensionalen wässerigen Lösung der beweglichen Reaktionsteilnehmer in der Oberflächenschicht berechnen.

Hierzu ist zunächst die Zahl der Chlorophyllmoleküle pro Quadratzentimeter abzuschätzen. Die Formel ist $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, die Summe der aus den Atomradien berechneten Atomvolumina etwa 280 Å^3, die Summe aller Querschnitte etwa 211 Å^2. Nehmen wir an, daß Chlorophyll im wesentlichen flach auf der Oberfläche liegt, so stellt die letztere Zahl etwa den Querschnitt des Moleküls dar (es mag nicht ganz flach liegen, wird aber dafür gewisse unbedeckte Flächenstücke versperren). Das Molekülvolumen, berechnet aus den Daten für organische Flüssigkeiten, ergibt sich zu etwa 1850 Å^3 und daraus die Fläche bei Annahme einer mittleren Dicke von 3 Å zu 620 Å^2. Wir halten 200 Å^2 für eine untere Grenze der Fläche; ihr entspricht als oberer Grenzwert der Zahl der Chlorophyllmoleküle pro Quadratzentimeter bei dichter Packung etwa $5 \cdot 10^{13}$. Da eine freie Bewegung der Chlorophyllmoleküle bzw. der Radikale zwischen diesen gefordert ist, sehen wir als obere Grenze der der Theorie entsprechenden Chlorophyllkonzentration ein Neuntel der genannten Zahl, also $5{\cdot}6 \cdot 10^{12}$ cm^3 an. So folgt als untere Grenze für ζ:

$$\zeta = \frac{\zeta\nu}{\nu} = \frac{533^2}{5{\cdot}6 \cdot 10^{12}} = 5{\cdot}1 \cdot 10^{-8}.$$

Es folgt die Abschätzung der bimolekularen Reaktionskonstanten $k_{10} = k_{12}$ und $k_{13} = k_{15}$ [Gleichung (20) und (21)] unter Voraussetzung einer „freien" Bewegung auf der Oberfläche.

Für diese gilt im zweidimensionalen Falle:

$$-\frac{da}{dt} = k \cdot a \cdot b = \beta \alpha_a \alpha_b \frac{d_a + d_b}{2} \bar{c}\, a\, b = \beta \alpha_a \alpha_b \frac{d_a + d_b}{2} \sqrt{\frac{M_a + M_b}{M_a \cdot M_b}} \sqrt{RT}\, a\, b. \quad (30)$$

$$\sqrt{RT} = 1{\cdot}56 \cdot 10^5\ cgs \text{ bei } 20^\circ \text{ C}.$$

a und b sind die Konzentrationen der Reaktionspartner in Molekülen/Quadratzentimeter; d_a und d_b sind die mittleren Durchmesser, $\bar{c}$ ist etwa die mittlere Relativgeschwindigkeit, M_a und M_b sind Molekulargewichte, α_a und α_b sterische Faktoren, β ein noch zu erörternder zusätzlicher Faktor, der bei Gasreaktion und auch meist bei Flüssigkeitsreaktionen etwa gleich $e^{-E/RT}$ ist (E = Aktivierungsenergie). Wir wählen für das R-Radikal willkürlich einmal das Molekulargewicht 130 und einmal ∞ (Eiweiß). Die Abschätzungen, zu denen wir für

die Größen der Gleichung (30) gelangt sind, zeigt die folgende Tabelle 10. Die Durchmesser und sterischen Faktoren α, die im Falle $M=\infty$ gewählt sind, beziehen sich auf die reagierenden empfindlichen Bezirke, die als Teile einer Wand behandelt sind.

Tabelle 10.

	M	d in Å	α	M	d in Å	α
$Chl \cdot RC(OH)_2OOH$	1080	25	$^1/_{30}$	∞	2·0	$^1/_4$
R	130	6	$^1/_8$	∞	2·0	$^1/_4$
OH	17	2·0	1	17	2·0	1

Für β wäre, selbst wenn wir die Aktivierungsenergie zu Null annehmen, doch etwa $^1/_{1000}$ einzusetzen (siehe z. B. GAFFRON und WOHL, loc. cit.) wegen der Behinderung der Bewegung der Reaktionspartner durch die Moleküle des Wassers. Auf einer mit einer Lösung bedeckten Fläche sind die Verhältnisse an sich etwa die gleichen wie im Innern der Flüssigkeit (nur tritt die Behinderung durch die energetischen und räumlichen Diskontinuitäten der Fläche hinzu). Nun wird eine Reaktion zwischen einem Molekül und einem Radikal eine Aktivierungsenergie besitzen; ist diese hinreichend groß, so fällt zwar der Faktor $^1/_{1000}$ fort, dafür ist aber $e^{-E/RT} < {}^1/_{1000}$. Wir glauben, daß ein Faktor $\beta = 2 \cdot 10^{-4}$ als obere Grenze anzusehen ist.

Wir wollen zunächst den Nachweis der Behauptung aus dem vorigen Abschnitt nachholen, daß ein an Chlorophyll gebundenes H_2CO_3-Molekül nicht 10^{10} mal in der Sekunde mit einem Eiweißhydroxyl zusammenstoßen kann, wie es für eine gute Quantenausbeute notwendig wäre. Rechnen wir hier (da Aktivierungsenergien nicht in Betracht kommen) mit $\beta = 2 \cdot 10^{-3}$, so findet man mit $M = 892$, $d = 24$ Å, $\alpha = 1/28$ für Chlorophyll und $M = \infty$, $d = 2$ Å und $\alpha = 1/4$ für OH eine bimolekulare Stoßkonstante $1{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$. Die Konzentration an OH, die der Gleichung $10^{10} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-8} \cdot (OH)$ genügt, wäre also $0{\cdot}8 \cdot 10^{18}$ pro Quadratzentimeter. Gehen wir sicherheitshalber um 2 Zehnerpotenzen herunter, so müßte immer noch der mittlere Abstand der OH-Gruppen auf der Eiweißfläche etwa 1 Å betragen, was unmöglich ist.

Die weitere Rechnung führen wir zunächst der Einfachheit halber nur für $R = 130$ durch. Wir erhalten für die Reaktion zwischen Persäure oder -aldehyd (x_2 oder x_3) und OH (y_2) $k_{13} = k_{15} = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ und für die Reaktion zwischen denselben Molekülen und R $k_{10} = k_{12} = 0{\cdot}19 \cdot 10^{-8}$.

Nunmehr liefert Gleichung (20a) oder (20b):

$$\zeta = \frac{k_{13}}{k_{22}} + \frac{k_{10}}{k_{23}} = \frac{3{\cdot}4 \cdot 10^{-8}}{k_{22}} + \frac{0{\cdot}19 \cdot 10^{-8}}{k_{23}} = 5{\cdot}1 \cdot 10^{-8}.$$

Setzen wir $k_{23} = \infty$, so folgt $k_{22} = 0{\cdot}675 = {}^1/_{1{\cdot}5}\ \mathrm{sec}^{-1}$.
Setzen wir $k_{22} = \infty$, so folgt $k_{23} = 0{\cdot}037 = {}^1/_{27}\ \mathrm{sec}^{-1}$.
Setzen wir $\frac{k_{13}}{k_{22}} = \frac{k_{10}}{k_{23}} = \frac{\zeta}{2}$, so folgt $k_{22} = 1{\cdot}35 = {}^1/_{0{\cdot}74}\ \mathrm{sec}^{-1}$
und $k_{23} = 0{\cdot}073 = {}^1/_{14}\ \mathrm{sec}^{-1}$.
Setzen wir $k_{22} = k_{23}$, so folgt $k_{22} = k_{23} = k = 0{\cdot}71 = {}^1/_{1{\cdot}4}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Wir rechnen mit letzterem Wert weiter. Die oberen würden die Rechnung für die Franck-Herzfeldsche Theorie ungünstiger gestalten. Man kann demnach die mittlere Lebensdauer $1/k$ der Radikale zu etwa 1·4 Sekunden ansetzen. Da wir den ζ-Wert als untere, den β-Wert als obere Grenze betrachten, so stellen die Reaktionskonstanten k obere, die Lebensdauern $1/k$ untere Grenzwerte dar. Es ist somit eine Zeit von mindestens 1·4 Sekunden erforderlich, bis ein Radikalpaar $2\zeta x_2$ Reaktionen mit den Permolekülen bewirkt hat und bis sich bei stationären Konzentrationen x_2 und x_5 die stationären Konzentrationen der Radikale eingestellt haben.

Den hohen Lebensdauern der Radikale entspricht natürlich auch eine hohe stationäre Konzentration. Die folgende Tabelle 11 stellt einige charakteristische Größen zusammen.

Tabelle 11.

	$\frac{x_2}{\Sigma x} = \frac{x_5}{\Sigma x}$	$2\zeta x_2 = 2\zeta\nu \cdot \frac{x_2}{\Sigma x}$	$2x_2 \frac{k_{13}}{k_{22}}$	$2x_2 \frac{k_{10}}{k_{23}}$	$\frac{y_2}{\Sigma x} = \frac{y_3}{\Sigma x}$
bei Halbwertsintensität	$4{\cdot}69 \cdot 10^{-4}$	266	252	14	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$
bei 16facher „	$8{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$	507	481	26	$8{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$
bei sehr hoher Intensität	$9{\cdot}38 \cdot 10^{-4}$	533	506	27	$k_1 \cdot 26 \cdot 10^{-4}$

Vgl. hierzu die Gleichungen (23), (24), (26b) und (27). Die erste Vertikalspalte enthält den Anteil der mit Permolekülen besetzten Chlorophyllmoleküle, die zweite gibt die Zahl der von einem Radikalpaar bewirkten Zerstörungsakte an, die dritte und vierte Spalte zeigen die Längen der OH- und R-Ketten einzeln, die letzte bringt die Konzentration der Radikale, dividiert durch $\nu = 5{\cdot}6 \cdot 10^{12}$. Die Gleichheit von y_2 und y_3 ist nach Gleichung (23a) und (23b) eine Folge der Gleichsetzung von k_{22} und k_{23}.

2. Die Funkenversuche. Franck und Herzfeld hatten bei Berechnung der Funkenversuche von Emerson und Arnold angenommen, daß die Lebensdauer der Radikale nicht 1·4 Sekunden, sondern erheblich weniger als die Funkenzeit, also < als 10^{-5} sec betrage. Wir können nun die Radikalkonzentrationen berechnen, die nach der Franck-Herzfeldschen Theorie bei 1·4 sec Lebensdauer zu einer Sättigung bei Funkenlicht erforderlich ist. Mit einer Quantenzahl pro

Funke und Chlorophyllmolekül von $\mathfrak{N}_\nu = 0{\cdot}01$, mit der nach KOHN[1]) 99% der maximalen Sauerstoffmenge entwickelt werden, und bei einer Funkendauer ϑ von 10^{-4} sec (KOHN) ergibt sich

$$\frac{y}{\nu} = \frac{x_2}{\nu} \cdot \frac{2\,\mathfrak{N}_\nu}{\vartheta \cdot k_{22}} \text{ (Gl. (23)} = 8{\cdot}55 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{2 \cdot 0{\cdot}01}{10^{-4} \cdot 0{\cdot}71} = 0{\cdot}24\,.$$

(Wir schreiben für $y_2 = y_3$ einfach y.) Mit $\vartheta \approx 10^{-5}$ sec (EMERSON und ARNOLD) würde sich die Zahl verzehnfachen.

Nun werden aber pro Chlorophyllmolekül von einem Funken bei $\mathfrak{N}_\nu = 0{\cdot}01$ nur $\frac{x_2}{\nu} = \frac{x_5}{\nu} = \frac{x_1}{\nu} \cdot \mathfrak{N}_\nu = \frac{x_4}{\nu} \cdot \mathfrak{N}_\nu = \frac{\mathfrak{N}_\nu}{4} = 0{\cdot}0025$ Moleküle Persäure und Peraldehyd erzeugt[2]) und aus ihnen $\frac{x_2 + x_5}{\nu} \cdot \mathfrak{N}_\nu = \frac{\mathfrak{N}_\nu^2}{2} = 0{\cdot}000050$ Radikale R und OH[3]), die in der Dunkelzeit praktisch wieder verschwinden, wenn diese auf mindestens $4 \cdot 1/k = 4 \cdot 1{\cdot}4 = 5{\cdot}6$ sec ausgedehnt wird. Wir hätten dann das $2 \cdot 10^{-4}$- bis $2 \cdot 10^{-5}$fache der stationären Menge, mit der FRANCK und HERZFELD implizit gerechnet haben, praktisch also den kettenlosen Mechanismus, bei dem die Abflachung der Assimilationskurve erst bei $\mathfrak{N}_\nu \approx 2$[4]) statt bei $\mathfrak{N}_\nu < 0{\cdot}01$ merklich werden würde. Bei Verkürzung des Funkenabstandes auf 0·067 Sekunden (KOHN) entsteht in der Funkenzeit die gleiche Menge Radikale wie oben, in der Dunkelzeit verschwindet aber nur die Menge $y\,(1 - e^{-0{\cdot}067/1{\cdot}4}) = 0{\cdot}047\,y$, so daß $y/\nu = 0{\cdot}000050/0{\cdot}047 = 0{\cdot}0011$ wird. Auch diese Menge ist gegenüber der erforderlichen von 0·24 praktisch wirkungslos, so daß nach der Theorie noch keine Sättigungsanzeichen eintreten dürften. Damit ist gezeigt, daß die Theorie von FRANCK und HERZFELD im Widerspruch zu den Versuchen mit Funkenlicht steht.

3. Unmöglichkeit der angenommenen Kettenlänge. Aber ganz abgesehen von dieser speziellen Prüfung ist eine Lebensdauer von 1·4 Sekunden für OH und R ausgeschlossen. Das läßt sich damit beweisen, daß sich diese Radikale viel schneller untereinander bimolekular wieder vereinigen müssen, als sie nach der Theorie von FRANCK und HERZFELD monomolekular verschwinden dürften.

Wir berechnen die Geschwindigkeiten mit den Zahlen der Tabellen 10 und 11, mit der genannten Zahl für ν und mit einem β-Wert $2 \cdot 10^{-3}$, der dem Fehlen einer Aktivierungsenergie bei der Vereinigung zweier Radikale Rechnung trägt. Es gilt:

$$-\frac{dy_2}{y_2\,dt} = k_{OHOH}\,y_2 + k_{OHR}\,y_3 \tag{31a}$$

$$-\frac{dy_3}{y_3\,dt} = k_{OHR}\,y_2 + k_{RR}\,y_3 \tag{31b}$$

Wir finden $k_{OHOH} = 21 \cdot 10^{-7}$; $k_{OHR} = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$; $k_{RR} = 0{\cdot}36 \cdot 10^{-7}$.

Damit folgt Tabelle 12.

---

[1]) KOHN, H., Nature **137** (1936) 706. [2]) Siehe Gleichung (25a). [3]) Reaktionsschritte 7 und 10, S. 132. [4]) Siehe Abhandlung I, die Tabelle in der Anmerkung auf S. 113.

Tabelle 12.

	$-\frac{dy_2}{y_2\,dt}$	$-\frac{dy_3}{y_3\,dt}$	$-\frac{dy_2}{y_2\,dt\,k_{22}}$	$-\frac{dy_3}{y_3\,dt\,k_{23}}$
bei Halbwertsintensität	3900	670	5500	940
bei 16facher „	118000	20500	166000	28700

Diese Tabelle besagt, daß das OH-Radikal durch bimolekulare Vereinigung mit seinesgleichen und mit R bei der Halbwertsintensität 5500mal, bei 16facher Halbwertsintensität 166000mal schneller verschwindet, als es nach der Theorie von Franck und Herzfeld monomolekular verschwinden sollte. Für R sind die gleichen Zahlen 940 und 28700. Infolgedessen ist die Zahl der Reaktionen von einem Paar R und OH mit den Permolekülen nicht gleich 266 bzw. 507, wie in Tabelle 11 unter bloßer Berücksichtigung der monomolekularen Verschwindereaktion berechnet, vielmehr würde schon bei der Halbwertsintensität, erst recht bei höherer, nur ein kleiner Bruchteil der Radikale während ihrer Lebensdauer auch nur einmal mit einem Permolekül x_2 oder x_5 reagieren. Infolgedessen wäre in dem ganzen beobachteten Intensitätsgebiet auch bei kontinuierlicher Beleuchtung nach der Theorie von Franck und Herzfeld ein linearer Anstieg der Assimilation mit der Lichtintensität statt der gefundenen Sättigung zu erwarten.

Sehen wir den Hilfsstoff ROH als Eiweißkörper an, so daß das Radikal R und die Permoleküle fest in der Oberfläche liegen und nicht miteinander reagieren, so geht die Lebensdauer von R unterhalb einer gewissen Größe in die Hauptreaktion gar nicht ein, sondern nur wegen der möglichen Reaktion mit OH in die Größe der Lebensdauer des letzteren. Vernachlässigen wir diese Reaktion völlig, lassen also OH nur mit sich selbst rückreagieren, so erhalten wir aus den Zahlen der rechten Hälfte von Tabelle 10 bei Halbwertsintensität $-dy_2/y_2dtk_{22} = 4200$ anstatt 5500 in Tabelle 11, bei 16facher Halbwertsintensität 130000 anstatt 166000, also praktisch dasselbe. Damit die Franck- und Herzfeldsche Theorie zutrifft, müßten diese Zahlen merklich kleiner als Eins sein.

Wir haben die Rechnung in dieser Weise durchgeführt, weil der monomolekulare Charakter der Verschwindereaktion des OH, wie Franck und Herzfeld zeigten, die Vorbedingung für das Sättigungsphänomen ist; eine Durchrechnung des Schemas unter Ersatz der hypothetischen monomolekularen durch die reale bimolekulare Verschwindereaktion wäre daher ohne Interesse.

Von den unsichersten Größen unserer Rechnung ν und β, hängen die Verhältniszahlen in den beiden letzten Spalten der Tabelle 12

in der Weise ab, daß sie proportional $\beta'/\beta^2 \nu$ sind, wenn β' für die Vereinigung der Radikale untereinander und β für die Reaktion zwischen Radikalen und Molekülen gilt (siehe S. 137 und 139). Unseren ν-Wert sehen wir, wie gesagt, als obere Grenze an. β'/β ist in unserer Rechnung gleich 10. Würde man $\beta = \beta' = 2 \cdot 10^{-3}$ setzen, so würde sich das kritische Verhältnis um den Faktor 100 vermindern. Mit $\beta' = \beta = 1$ (Gasreaktion zwischen Radikalen) würde man in die richtige Größenordnung kommen (immerhin wäre $1/k_{22} = 3 \cdot 10^{-4}$ sec statt $< 10^{-5}$ sec); doch ist dieser Ansatz fiktiv.

Die vorliegende Schwierigkeit läßt sich auch so zeigen: Die für die Kettenausbildung notwendige OH-Konzentration y_2 darf nicht größer sein als die Konzentration y_2' die sich durch Vereinigung der OH-Radikale miteinander einstellt. Die geforderte Konzentration y_2 ist, wie eine Kombination von Gleichung (23a) und (20a) zeigt, umgekehrt proportional der Geschwindigkeitskonstanten k_{13} der Reaktion mit den Permolekülen. Die „gefährliche" Konzentration y_2' ist nach dem üblichen kinetischen Ansatz umgekehrt proportional der Wurzel aus der Vereinigungsgeschwindigkeitskonstanten k_{OHOH}. So nimmt das Verhältnis y_2/y_2', das kleiner als 1 sein müßte, mit abnehmenden Geschwindigkeitskonstanten zu. Mit den von uns berechneten Konstanten wird y_2/y_2' bei 16facher Halbwertintensität gleich ~ 370. Es verlaufen somit die Stoßreaktionen zu langsam, um eine lange Kette mit monomolekularem Kettenabbruch zu gestatten. Wir halten es nicht für wahrscheinlich, daß eine Abänderung des Kettenmechanismus diese Schwierigkeit überwindet. Eine Beteiligung des Lösungsraumes an der Reaktion kann die Verhältnisse nur noch ungünstiger gestalten (siehe darüber die Abhandlung IV).

IV. Die Induktionsperiode bei kleiner Lichtintensität.

(Die Theorien der Lichtsammlung und der Lichtgegenwirkung.)

Zum Verständnis des Folgenden wollen wir die Reaktionsschemata von Gaffron und Wohl und von Franck und Herzfeld einander gegenüberstellen:

I. (Gaffron und Wohl):

$$X_0 \xrightarrow{h\nu} X_1 \xrightarrow{h\nu} X_2 \xrightarrow{h\nu} X_3 \xrightarrow{h\nu} X_4 \xrightarrow{k_2 = 1/T} X_0$$

II. (Frank und Herzfeld):

$$X_1 \underset{Kette}{\overset{h\nu}{\rightleftarrows}} X_2 \xrightarrow{k_2 = 1/T} X_3 \xrightarrow{h\nu} X_4 \underset{Kette}{\overset{h\nu}{\rightleftarrows}} X_5 \xrightarrow{k_2 = 1/T} X_6 \xrightarrow{h\nu} X_1$$

Die Bezifferung in beiden Schemata entspricht einander nicht; sie hält sich an die früheren Festsetzungen: Das Ausgangsprodukt Reduktionsort · CO_2 heißt in Schema I X_0, in Schema II X_1. Bei I liegt eine Dunkelreaktion zwischen dem vierten Photozustand X_4 und dem Grundzustand. Bei II liegen zwei (gleich lange) Dunkelreaktionen innerhalb der vierstufigen Photoreaktion.

Es dürften nun die folgenden zwei Experimente nicht allzu schwer ausführbar sein: 1. Man belichte Algen bei hoher CO_2-Konzentration mindestens einige Sekunden lang mit Sättigungsintensität, verdunkle plötzlich, belichte dann mit sehr niederer Intensität, möglichst der von Warburg und Negelein angewandten, bei der ein Chlorophyllmolekül alle 13 Minuten ein Lichtquant absorbiert, und beobachtete 1 Stunde lang den Gang der Assimilation. 2. Man belichte die Algen bei sehr niedriger CO_2-Konzentration (im Gebiet linearer Abhängigkeit der Assimilation von der CO_2-Konzentration) und mittlerer Lichtintensität mindestens 1 Minute lang (bei schwacher Intensität entsprechend länger), verdunkle plötzlich, erhöhe die CO_2-Konzentration so weit, daß die Assimilation von ihr unabhängig ist und belichte wieder 1 Srunde lang mit „Warburg-Negeleinscher" Intensität.

Wir wollen zunächst diskutieren, was sich nach Schema I erwarten läßt, wenn man einmal nach Franck und Herzfeld $z = 1$ setzt und einmal nach Gaffron und Wohl einen hohen Wert für die Wirkungseinheit z annimmt. Dann soll die gleiche Überlegung auf Schema II, und zwar mit und ohne Annahme einer Reaktionskette, angewandt werden.

Nimmt man Schema I an, so sind bei stationärer hoher Intensität praktisch alle Reduktionsorte mit dem Photoendprodukt X_4 besetzt. Wäre $z = Z = 1$, so würde bei hoher Intensität nach der Einleitung zu Kapitel III etwa alle 20 bis 30 sec 1 O_2-Molekül frei werden. Von dieser Größenordnung wäre, worauf Franck und Herzfeld hinweisen, bei hoher Intensität die Einstelldauer des stationären Zustandes. Eine Verdunklung, die in $^1/_{10}$ Sekunde vollzogen wird, ließe also die stationäre Verteilung ungeändert — bis auf den Umstand, daß der vierte Photozustand in einer Zeit von der Größenordnung der Blackman-Periode T in den „Grundzustand" Reduktionsort · CO_2, übergeht. Zu Beginn der schwachen Belichtung, die nach einem beliebig langen Zeitraum einsetzen darf, sind nunmehr alle Reduktionsorte vollständig mit CO_2 besetzt. Denselben Anfangszustand erzielt man durch mittelstarke oder schwache Belichtung bei kleiner CO_2-

Konzentration: Im stationären Zustand ist unter diesen Umständen der überwiegende Teil der Reduktionsorte gänzlich frei von CO_2 oder seinen Umwandlungsprodukten; der kleine belegte Teil der Reduktionsorte ist je nach den Belichtungsverhältnissen auf verschiedene Photozustände verteilt. Bei Verdunklung sind nahezu ausschließlich freie Reduktionsorte vorhanden; bei Zugabe von mehr CO_2 werden sie also wieder ganz überwiegend mit CO_2 belegt. Wie GAFFRON und WOHL zeigten, entwickelt sich bei diesem Zustand zunächst kein Sauerstoff; erst wenn — unter der augenblicklichen Voraussetzung $z = 1$ — im Mittel ein Chlorophyllmolekül vier Quanten absorbiert hat, also unter den WARBURG-NEGELEINschen Bedingungen in etwa 50 Minuten, ist die Sauerstoffentwicklung von Null auf ihren stationären Wert $N/4$ gestiegen (N = Zahl der pro Sekunde absorbierten Quanten).

Der Versuch ist in dieser reinen Form nicht ausgeführt, doch scheint nach der Literatur eine solche Induktionsperiode nicht zu existieren. Dieser Meinung sind auch FRANCK und HERZFELD. Das würde aber bedeuten, daß die Zeit, in der vier Quanten an einen Reduktionsort gelangen, wesentlich kürzer ist. Die Theorie der Assimilationseinheit erklärt nach GAFFRON und WOHL das Fehlen der Induktionsperiode gleichzeitig mit den Effekten bei höherer Intensität, denn mit $z \approx 2000$ würden vier Quanten in $50 \cdot 60/2000 \approx 1{\cdot}5$ sec einem Reduktionsort zugeführt werden. Eine Induktionsperiode dieser Größe ist aber unbeobachtbar.

FRANCK und HERZFELD haben zum Zweck der Vermeidung einer Induktionsperiode angenommen, daß schon auf den ersten Photoakt eine Dunkelreaktion folgt, die Sauerstoff, und zwar $^1/_2$ Molekül entwickelt. Energetisch ist, wie gezeigt, die Verwirklichung dieses Gedankens nicht gelungen, und auch kinetisch ist er starken Bedenken ausgesetzt. Nach den Ausführungen in Abhandlung I über die Versuche mit Funkenbelichtung ist überhaupt die Lage der BLACKMAN-Reaktion zwischen den Photoakten nicht wahrscheinlich. (Die Frage ließe sich, wie dort besprochen, grundsätzlich schärfer als bisher experimentell prüfen.)

Hier ist der Vorschlag von FRANCK und HERZFELD noch darauf zu prüfen, ob er leistet, was er leisten soll, und zwar an dem Ausfall der eben beschriebenen Experimente: bei stationärer hoher Belichtung sind nach dem FRANCK- und HERZFELDschen Reaktionsschema mit Reaktionskette alle Reduktionsorte mit CO_2 (X_1) und

HCOOH (X_4) besetzt. Die Induktionsperiode bei hoher Intensität beträgt wie oben etwa 25 Sekunden. Bei plötzlicher Verdunklung bleibt dieser Zustand erhalten. (Nach dem FRANCK-HERZFELD-schen Reaktionsschema ohne Kette wären unter den gleichen Umständen alle Reduktionsorte mit den Permolekülen besetzt, die bei plötzlicher Verdunklung *R*-Säure (X_3) und *R*-Aldehyd (X_1) gäben). Bei CO_2-Armut wären mit und ohne Kette im stationären Zustand die Reduktionsorte überwiegend frei, bei nachfolgender Verdunklung und Versetzen mit CO_2 wären sie überwiegend mit CO_2 belegt.

Bei nunmehriger Belichtung mit WARBURG-NEGELEINscher Intensität werden aus CO_2 und *HCOOH* bzw. aus CO_2 allein pro Quant $^1/_2O_2$ freigemacht. Die Sauerstoffentwicklung pro Sekunde v_{O_2} ist also gleich $N/2$; nachdem ein Chlorophyllmolekül zwei Quanten erhalten hat, also in 25 Minuten, ist sie auf $N/4$ gesunken. (In dem Schema ohne Kette würde nach einer Vorperiode bei hoher Intensität die O_2-Entwicklung in 25 Minuten von 0 auf $N/4$ steigen, nach einer Vorperiode bei kleiner CO_2-Konzentration von $N/2$ auf $N/4$ sinken.) Man hat demnach auch in dem Reaktionsschema von FRANCK und HERZFELD Induktionsperioden, nur von der halben Länge wie nach unserem Schema, und das Induktionsphänomen ist mit dem Reaktionskettenmechanismus das Umgekehrte wie nach unserer Annahme: die Assimilation nimmt im Verhältnis 2:1 ab, während sie in unserem Reaktionsschema von 0 auf 1 ansteigt. Wenn man der Meinung ist, daß eine derartige Induktionsperiode erfahrungsgemäß nicht vorhanden ist, so wäre damit die FRANCK- und HERZFELD-sche Theorie widerlegt.

Während nach Schema I die Geschwindigkeit der CO_2-Absorption auch während der Induktionsperiode gleich der der O_2-Entwicklung ist, also der assimilatorische Quotient stets gleich 1 ist, ist das nach Schema II nicht der Fall: Nach Vorbelichtung in CO_2-armer Lösung steigt die CO_2-Absorption pro Sekunde v_{CO_2} bei WARBURG-NEGELEIN-scher Intensität und hoher CO_2-Konzentration im Falle des Schemas II mit und ohne Kette in ~ 50 Minuten von 0 auf $N/4$ an, da ja der Grundzustand durch alle folgenden Zustände hindurchgegangen sein muß, bis sich das erste neue CO_2-Molekül an den Reduktionsort anlagern kann. Da in dem gleichen Versuch die O_2-Entwicklung v_{O_2} in ~ 25 Minuten von $N/2$ auf $N/4$ sinkt, steigt der assimilatorische Quotient v_{CO_2}/v_{O_2} gemäß einer nicht ganz einfachen Kurve in

~ 50 Minuten von 0 auf 1 und besitzt somit eine höchst charakteristische Induktionsperiode.

Nach Vorbehandlung mit hoher Intensität würde im Falle des Schemas II mit Kette v_{CO_2}/v_{O_2} vom Anfangswert 0 zunächst schneller ansteigen als im obigen Falle, später langsamer, und ebenfalls in ~ 50 Minuten den Wert 1 erreichen. Ohne Kette wäre der Gang des assimilatorischen Quotienten bei dieser Vorbehandlung geringfügig. Diese Verhältnisse wären in den oben vorgeschlagenen Versuchen unter Umständen zu berücksichtigen.

Das Fehlen der Induktionsperiode würde in einer ganz grundsätzlichen Weise den von FRANCK und HERZFELD eingeschlagenen Weg ausschließen: Es lassen sich nämlich a priori die zusammengehörenden Effekte der geringen Sättigungsassimilation und Halbwertsintensität auf zweierlei Weisen erklären: Es kann ein Reduktionsort durch Sammlung von Lichtquanten frühzeitig gesättigt werden (Wirkungseinheit der Assimilation), oder es kann mit steigender Intensität eine Gegenwirkung gegen die Assimilation einsetzen (FRANCK und HERZFELD). Das Fehlen bzw. die besondere Kleinheit einer Induktionsperiode kann aber nur durch Sammlung von Quanten erklärt werden; die Gegenwirkung ist bei kleiner Intensität gar nicht vorhanden und verkleinert die Induktionsperiode auch nicht bei den Intensitäten, wo sie eine Rolle spielt. Jedes Reaktionsschema, das bei hoher und niederer Intensität oder bei hoher und niederer CO_2-Konzentration ein verschiedenes Verhältnis der vier Photozustände aufweist, muß unter einer der oben beschriebenen Versuchsbedingungen eine Induktionsperiode geben. Ein Schema, das eine solche Konzentrationsverschiebung in beiden Fällen vermeidet, scheint mir unmöglich zu sein (für den Übergang von hoher zu niederer Intensität allein wäre die Induktionsperiode der O_2-Entwicklung durch die Annahme vermieden, daß zwischen jedem Photoakt je eine gleich große BLACKMAN-Periode liegt; für den Übergang von niedriger zu hoher CO_2-Konzentration wäre sie nur beseitigt, wenn man die zusätzliche Annahme machte, daß in jeder der vier Dunkelreaktionen $^1/_4$ Molekül O_2 entwickelt wird. Diese ist aber praktisch undurchführbar. Außerdem bliebe eine Induktionsperiode des assimilatorischen Quotienten).

Demnach wäre zu folgern, daß jede Assimilationstheorie genötigt ist, einen Mechanismus der Quantensammlung, also eine „Wirkungseinheit der Assimilation“, einzuführen.

V. Weitere Gesichtspunkte zu den Theorien der Lichtsammlung und Lichtgegenwirkung.

a) Die Temperaturabhängigkeit der maximalen Assimilationsperiode.

Nach der Theorie der Assimilationseinheit ist es zufolge Gleichung (11a) und (11b) der Abhandlung I das „Natürliche", daß die maximale Assimilation pro Funke bei hinreichendem Funkenabstand temperaturunabhängig ist (obwohl auch ein Anstieg mit der Temperatur erklärt werden könnte; siehe dazu die beiden nächsten Abhandlungen); denn sie ist im einfachsten Falle gleich der Zahl der Reduktionsorte.

Nach der Theorie von FRANCK und HERZFELD [Gleichung (26a)] ist die maximale Assimilation bei Dauerbelichtung gleich $k_2/2\sqrt{\zeta\nu}$; in ihr ist ν, die Zahl der Chlorophyllmoleküle, temperaturunabhängig; k_2 nimmt stark mit der Temperatur zu; ζ ist nach Gleichung (20a) das Verhältnis einer bimolekularen Stoßkonstanten mit kleiner Aktivierungsenergie zu der Geschwindigkeitskonstanten einer monomolekularen oder pseudomonomolekularen Reaktion, die eine größere Aktivierungsenergie haben muß. Also muß die Konstante der monomolekularen Reaktion mit steigender Temperatur stärker zunehmen als die der bimolekularen, d. h. ζ muß abnehmen. Somit wirken beide Temperaturabhängigkeiten in gleicher Richtung und wären grundsätzlich geeignet, einen besonders hohen Temperaturkoeffizienten der Assimilation, wie er beobachtet wurde, zu deuten. Es müßte dann aber auch die maximale Assimilation in Funkenlicht $1/2\sqrt{\zeta_\nu}$ (siehe S. 134) ziemlich stark mit der Temperatur ansteigen; und das widerspricht den Versuchen von EMERSON und ARNOLD[1]), nach denen bei mittleren Intensitäten überhaupt keine Temperaturabhängigkeit besteht und somit auch bei Sättigungsintensität nur eine geringe zu erwarten ist.

b) Die Photozwischenprodukte.

Eine Assimilationstheorie, die auf die Sammlung von Quanten verzichtet, scheint uns auch chemischen Bedenken zu unterliegen. Nach einer solchen Theorie muß die geringste Lebensdauer eines Zwischenproduktes der Photoreaktion etwa 1 Stunde betragen, um bei der Intensität, die WARBURG und NEGELEIN anwandten, eine gute Quantenausbeute zu geben. (Die Funkenversuche führen etwa zu der gleichen Grenze.) Das bedeutet, daß nach schwacher Belichtung von

[1]) EMERSON, R. und ARNOLD, W., J. Gen. Physiol. **15** (1931) 391.

sämtlichen Photozwischenprodukten eine Menge, die gleich 25% der Chlorophyllmenge ist, in analytisch faßbarer Weise vorhanden sein müßte. Die Schwierigkeit, Photoprodukte zu ersinnen, die in diesem Sinne der chemischen Erfahrung standhalten, empfinden wir als erheblich. Die Theorie der Assimilationseinheit verlangt nur eine Lebensdauer von wenigen Sekunden[1]).

In dem Reaktionsschema von FRANCK und HERZFELD sind die Zwischenprodukte Nr. 3 (R-Säure), Nr. 4 (Ameisensäure) und Nr. 6 (R-Aldehyd) Körper, die wahrscheinlich unbegrenzt stabil sind. Nach Belichtung mit hoher Intensität müßten in der Zelle halb so viel Ameisensäuremoleküle als Chlorophyllmoleküle vorhanden sein.

---

[1]) Die sehr erwünschte Messung der Assimilation bei noch geringerer kontinuierlicher Beleuchtung oder bei Funkenlicht kleiner bis mittlerer Intensität mit noch längeren Funkenabständen würde zu einer Bestimmung der kleinsten Lebensdauer eines Photoproduktes oder zu einer Heraufsetzung der unteren Grenze führen. Diese Versuche scheitern an der hohen Atmung der Pflanzen. Vgl. hierzu EMERSON und ARNOLD, Anm. 1 auf S. 146 sowie Abhandlung I, S. 108, Anm. 3!

Leitfähigkeitsmessungen an Kupferoxydul.

Von

J. Gundermann, K. Hauffe und C. Wagner.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 37.)

Die früher gefundene Proportionalität der elektrischen Leitfähigkeit von Cu_2O mit der 7. Wurzel des Sauerstoffdruckes wird für 900° C über einen größeren Druckbereich bestätigt. Bei ganz kleinen Drucken findet sich die Andeutung eines Überganges zu Gittereigenleitung, die von W. SCHOTTKY und F. WAIBEL aus Halleffektmessungen erschlossen wurde.

Bei tieferen Temperaturen (800° und 700° C) werden für niedrige Drucke andersartige Abweichungen gefunden, deren Deutung noch aussteht.

Aus elektrometrischen Messungen von W. D. TREADWELL wurden die Zersetzungsdrucke der Cu_2O-Phase neu berechnet.

Frühere Untersuchungen von H. DÜNWALD und C. WAGNER[1]) haben ergeben, daß die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ der Kupferoxydulphase (Cu_2O) bei 800° bis 1000° C eine eindeutige Funktion des Sauerstoffdruckes der umgebenden Gasatmosphäre ist ($\varkappa$ proportional $p_{O_2}^{1/7}$). In doppelt-logarithmischer Darstellung liegen die Meßpunkte auf Geraden ($\log \varkappa = 1/7 \log p_{O_2} + \text{const}$). Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck bzw. vom Sauerstoffüberschußgehalt der Cu_2O-Phase ist durch „Elektronendefektleitung" zu deuten.

W. SCHOTTKY und F. WAIBEL[2]) haben für „stark evakuierte" Cu_2O-Proben zwischen 570° und 855° C ein negatives Vorzeichen des HALL-Effektes entsprechend einer teilweisen Elektronenüberschußleitung gefunden. Die Verfasser deuten diesen Effekt in der zweitgenannten Arbeit als Hervortreten einer Gittereigenleitung, d. h. Elektronen und Elektronendefektstellen sollen in etwa gleich großen Konzentrationen (aber mit verschiedenen Beweglichkeiten) an der Leitung beteiligt sein. Bei ganz kleinen Sauerstoffdrucken wäre daher ein flacherer Verlauf der Leitfähigkeit als Funktion des Druckes oder im Extremfall sogar völlige Druckunabhängigkeit zu erwarten. Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir neuerdings ergänzende Versuche bis zu möglichst kleinen Sauerstoffdrucken ausgeführt.

[1]) DÜNWALD, H. und WAGNER, C., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 467; **22** (1933) 212. [2]) SCHOTTKY, W. und WAIBEL, F., Physik. Z. **34** (1933) 858; **36** (1935) 912.

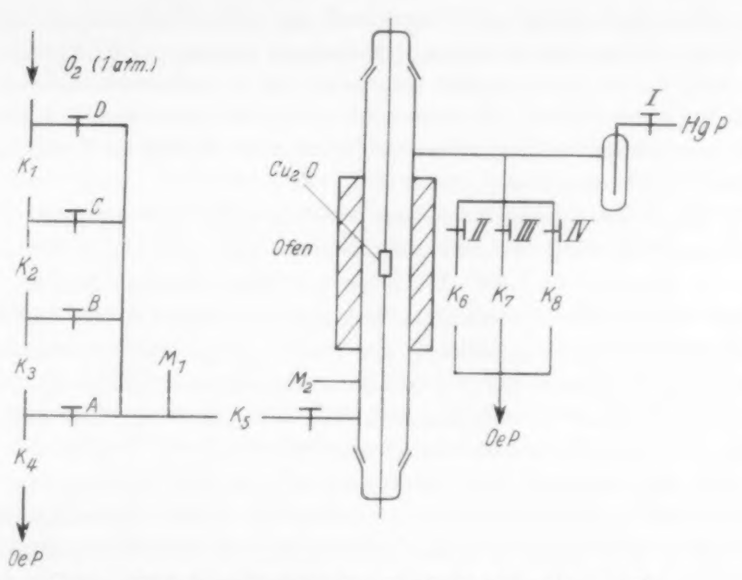


Fig. 1. Strömungsapparatur für Drucke bis $2 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg*.

Erläuterung: K_1 bis K_8-Kapillaren mit verschiedenem Durchmesser; *HgP* Quecksilberdiffusionspumpe; *OeP* Ölpumpe; *F* Ausfrierfalle; M_1 Manometer; M_2 Manometer und MacLeod. Sauerstoff strömt durch die Kapillaren K_1 bis K_4 zur Ölpumpe, wobei sich zwischen den einzelnen Kapillaren Drucke von 380, 108 und 17 mm *Hg* einstellen. Je nach der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit wird das Gas durch Hahn *A*, *B*, *C* oder *D* und anschließend über Hahn I durch die Quecksilberdiffusionspumpe oder über Hahn II, III oder IV mit den anschließenden Drosselkapillaren durch die Ölpumpe abgesaugt. Hierbei ergaben sich folgende mittlere Betriebsdaten:

Durchlaßhahn auf der Gaseintrittsseite	Durchlaß auf der Pumpenseite	Strömungsgeschwindigkeit in Mol O_2/sec	Druck im Quarzrohr gemessen an M_2 (mm *Hg*)
A	I	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-4}$
B	I	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-3}$
C	I	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-2}$
C	II	$2 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-1}$
C	III	$2 \cdot 10^{-6}$	4
C	IV	$2 \cdot 10^{-6}$	20
D	IV	$8 \cdot 10^{-6}$	43

Zur Einstellung der Drucke diente eine Strömungsapparatur (Fig. 1), in welcher der Gesamtdruck von 760 bis etwa 10^{-4} mm Hg variiert werden konnte. Das Quarzrohr von 2 cm Durchmesser befand sich in einem Ofen mit einem Block aus Sicromalstahl 12 (Firma Thyssen-Rheinstahl), um eine möglichst gute räumliche Temperaturkonstanz zu erreichen.

Bei kleinen Versuchsdrucken traten gewisse Störungen auf, deren genaue Beachtung erst ein endgültiges Urteil erlaubt.

1. Speziell bei 1000° C wurden im Gebiet kleiner Drucke langsame irreversible Widerstandserhöhungen beobachtet, die durch allmähliche Dickenverminderung der Probe infolge von Verdampfungsverlusten zu deuten sind (Beschlag an den kälteren Teilen des Quarzrohres). Bei 900° C und darunter fällt diese Störung nicht mehr ins Gewicht. Die Hauptversuche wurden daher bei 900° C vorgenommen.

2. Der Beschlag von Kupferoxyden gibt bei Drucken von 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg und bei 900° C Sauerstoff an den Gasraum ab. Es ist daher wichtig, unter diesen Bedingungen die Strömungsapparatur mit reinem Sauerstoff zu betreiben, nicht aber mit Gasgemischen, da die Sauerstoffabgabe aus dem Beschlag den Sauerstoffgehalt im Gasraum über der Cu_2O-Probe in undefinierter Weise gegenüber dem Gehalt des einströmenden Gasgemisches steigert.

Der niedrigste Druck in der Apparatur wurde mit etwas unter 10^{-4} mm Hg erreicht, wenn die Quecksilberpumpe voll arbeitete und die Gaszufuhr durch das Kapillarensystem abgestellt wurde, so daß lediglich die Sauerstoffabgabe aus dem Beschlag bestimmend war. Damit war aber die untere Grenze der Meßmöglichkeiten erreicht.

3. Es wurde beobachtet, daß bei kleinen Sauerstoffdrucken und besonders bei 1000° C die zur Stromzuführung notwendigen Platindrähte allmählich Kupfer in fester Lösung aufnehmen, entsprechend der Reaktion:

$$2Cu_2O = 4Cu \text{ (gelöst in } Pt) + O_2 \text{ (Gas)}. \qquad (1)$$

Diese Reaktion findet auch oberhalb des gewöhnlichen Zersetzungsdruckes der Cu_2O-Phase (Gleichgewicht zwischen Cu_2O und reinem Cu) statt, worauf kürzlich R. Schenck[1]) besonders hingewiesen hat.

Da die Reaktion (1) die Einstellung des eigentlichen Gleichgewichtes zwischen Kupferoxydul- und Gasphase stören kann, wurde für die Mehrzahl der Messungen folgende Anordnung gewählt. An

[1]) Schenck, R., Z. angew. Ch. **49** (1936) 649.

die Enden eines Kupferbleches von etwa 6 cm Länge, 0·5 cm Breite und 0·1 mm Dicke wurden Platindrähte mittels Punktschweißung befestigt. Die Mitte des *Cu*-Bleches (2 cm Länge) sowie die *Pt*-Drähte wurden mit Zaponlack abgedeckt und die freigebliebenen Endstücke des *Cu*-Blechs elektrolytisch mit Kupfer bis zu einer Gesamtdicke von etwa 2 mm verstärkt. Der Zaponlack wurde mit Amylacetat entfernt. Alsdann wurde bei 900° C und 43 mm *Hg* Luftdruck (entsprechend $p_{O_2} = 9$ mm *Hg*) das frei im Ofen hängende Präparat in 2 Tagen zu Cu_2O aufoxydiert.

Wenn das Gleichgewicht (1) auch den Zustand der Cu_2O-Phase an den Enden stören kann, so ist dieser Einfluß auf die Widerstandsmessung weitgehend abgemildert, da der Widerstand des Präparates praktisch ausschließlich durch das dünne Mittelstück der Folie bedingt ist. Durch diese Versuchsanordnung kann man zugleich die Dimensionen der Probe zur Umrechnung von Widerstand auf spezifische Leitfähigkeit weit sicherer als früher bestimmen. Hierdurch erklärt sich auch, daß die Werte der spezifischen Leitfähigkeit dieser Arbeit etwas höher als die früheren Werte von H. Dünwald und C. Wagner (loc. cit.) liegen.

Sowohl bei der Oxydation zu Cu_2O als auch bei den weiteren Messungen wurde der Sauerstoffdruck innerhalb der Existenzgrenzen der homogenen Cu_2O-Phase gehalten, so daß weder Bildung der CuO-Phase noch Zersetzung zu *Cu* eintreten konnte. Die obere Existenzgrenze der Cu_2O-Phase (Gleichgewicht mit CuO) ist durch die Versuche von H. W. Foote und E. K. Smith[1]) sowie H. S. Roberts und F. H. Smyth[2]) bekannt.

Für die untere Existenzgrenze (Gleichgewichtsdrucke) der Cu_2O-Phase mit reinem Kupfer als Nachbarphase) geben wir nachfolgende Berechnung. Von W. D. Treadwell[3]) wurde die EMK folgender Kette I gemessen ($\vartheta = 900°$ bis $1000°$ C):

$$\underset{20\,°C}{Cu} \mid \underset{\vartheta\,°C}{Cu} \mid Cu_2O,\ \text{Boraxschmelze} \mid \underset{\vartheta\,°C}{Ag(O_2,\ 1\ \text{Atm.})} \mid \underset{\vartheta\,°C}{Ni} \mid \underset{20\,°C}{Cu} \qquad (I)$$

Ferner ist der Wert der Thermokette II bekannt.

$$\underset{20°C}{Cu} \mid \underset{\vartheta\,°C}{Cu} \mid \underset{20°C}{Ni} \mid Cu \qquad (II)$$

[1]) Foote, H. W. und Smith, E. K., J. Amer. chem. Soc. **30** (1908) 1344.
[2]) Roberts, H. S. und Smyth, F. H., J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 2582; **43** (1921) 1061. [3]) Treadwell, W. D., Z. Elektrochem. **22** (1916) 414.

Die EMK der isothermen Cu_2O-Bildungskette III:

$$Cu \mid Cu_2O, \text{Boraxschmelze} \mid Ag(O_2, 1\,\text{Atm.}) \mid Cu(\vartheta\,^\circ C), \qquad (III)$$

wird als Differnz $E^{III} = E^{I} - E^{II}$ erhalten. Der Gleichgewichts-Sauerstoffdruck der Reaktion $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$ ergibt sich in bekannter Weise:

$$\log p_{O_2}(\text{Atm.}) = E^{III} \cdot 4F / 2{\cdot}30 \cdot RT. \qquad (2)$$

Folgende Zahlenwerte wurden benutzt:

Temp. °C	E^{I} (Volt)	E^{II} (Volt)	E^{III} (Volt)	$\log p_{O_2}$ (Atm.)	p_{O_2} (mm Hg)
1000	−0·367	+0·025	−0·392	−6·20	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$
900	−0·405	+0·022	−0·427	−7·24	$4{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$
800	−0·440	+0·019	−0·459	−8·61	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$

(E^{I} für 800° C wurde extrapoliert; E^{II} wurde extrapoliert nach Angaben von L. HOLBORN, K. SCHEEL und F. HENNING[1]).

Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Fig. 2 und 3 dargestellt. Bei den kleinsten Drucken sind die Manometerablesungen noch um den KNUDSEN-Effekt zwischen Manometer und Präparat zu korrigieren, um die wahren Drucke über dem Präparat zu erhalten. Bei $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg (freie Weglänge = 38 cm, somit groß gegenüber den Rohrdurchmesser von 2 cm) ist der Maximalbetrag der Korrektur erreicht; die abgelesenen Druckwerte sind zu verdoppeln

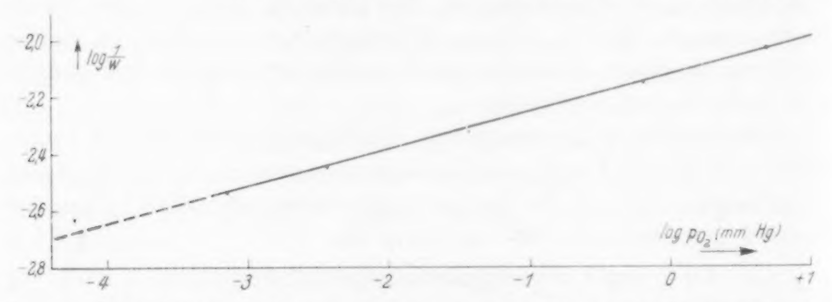


Fig. 2. Abhängigkeit des Leitwertes (Kehrwert des Widerstands W) einer Kupferoxydulprobe vom Sauerstoffdruck bei 900° C. (Bei dieser Versuchsreihe wurden an ein Cu-Blech von 0·1 mm Dicke an die Enden Pt-Drähte aufgeschweißt, ohne die im Text erwähnte elektrolytische Kupferauflage anzubringen. — Zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten wurde die Meßreihe möglichst rasch — insgesamt innerhalb von 16 Stunden — durchgeführt.)

[1]) HOLBORN, L., SCHEEL, K. und HENNING, F., Wärmetabellen der Physikalischen Reichsanstalt Braunschweig 1919.

(Horizontalverschiebung der Meßpunkte um 0·3 logarithmische Abszisseneinheiten nach rechts). Bei größeren Drucken ist die Korrektur entsprechend kleiner und ist oberhalb 0·1 mm *Hg* praktisch zu vernachlässigen. Durch diese Korrekturen, die in Fig. 2 und 3 wegen der Unsicherheit im mittleren Druckgebiet nicht angebracht wurden, verschiebt sich das Gesamtbild nur unwesentlich im Sinne einer etwas größeren Neigung der Geraden.

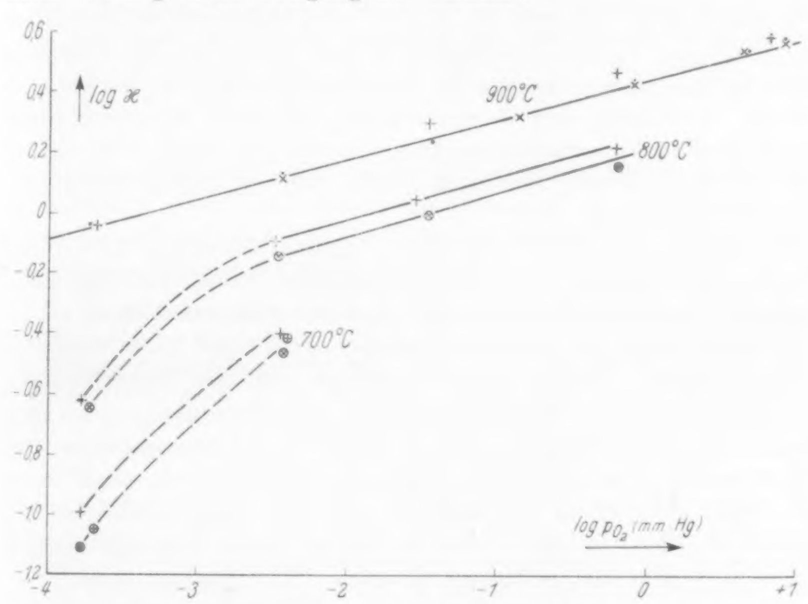


Fig. 3. Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ϰ einer Kupferoxydulprobe vom Sauerstoffdruck bei 900°, 800° und 695° C. (· Folie I, × Folie II, + Folie III, ⊗ Folie II nach vorhergehendem Abkühlen, ⊕ Folie III nach vorhergehendem Abkühlen.)

Die Meßergebnisse für 900° C entsprechen im wesentlichen durchaus dem früheren Befund (Leitfähigkeit proportional $p_{O_2}^{1/7}$; lineare Funktion in doppelt-logarithmischer Darstellung). Auch nach vorübergehendem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden für 900° C die gleichen Leitfähigkeitswerte wie vorher erhalten. Nur der Meßpunkt für den kleinsten Druck in Fig. 2 ($p_{O_2} = 6 \cdot 10^{-5}$ mm abgelesen; also $1 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ mm *Hg* über der Cu_2O-Probe im Ofen nach Korrektur für KNUDSEN-Effekt) weicht nach oben ab. Hier findet sich eine gewisse Andeutung für den nach SCHOTTKY und WAIBEL zu erwartenden

Übergang zu einer druckunabhängigen Elektronenleitung. Messungen bei wesentlich kleineren Drucken sind nicht mehr eindeutig durchzuführen, da für 900° C bei $p_{O_2} = 4{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ mm der Zersetzungsdruck der Cu_2O-Phase erreicht wird.

Bei den Hall-Effekt-Versuchen von Schottky und Waibel wurde nach brieflicher Mitteilung die Kupferoxydulprobe über 1 Stunde im höchsten Vakuum entgast, und hierbei wurde offenbar das stabile Existenzgebiet der Cu_2O-Phase unterschritten, wie auch die besonders kleinen Leitfähigkeitswerte anzeigen. Bei Annahme einer Keimbildungshemmung für die Ausscheidung der Cu-Phase erscheint es möglich, den Sauerstoffüberschuß noch wesentlich tiefer als bei unseren Versuchen abzupumpen und damit weiter in das Gebeit der Gittereigenleitung hereinzukommen, wie der Ausfall der Hall-Effektversuche zeigt.

Versuche bei 800° C und 700° C ergaben im Gebiet kleinster Drucke Abweichungen im entgegengesetzten Sinne, d. h. die Leitfähigkeit fällt mit sinkendem Sauerstoffdruck anormal stark.

Diese Werte bei kleinsten Drucken sind nicht mehr eindeutig reproduzierbar, sondern hängen scheinbar von der Vorbehandlung ab. Vorhergehendes Abkühlen erniedrigt die Leitfähigkeitswerte. Wir finden hier einen Übergang zu dem Verhalten bei Zimmertemperatur angedeutet, wo nach bisher vorliegenden Angaben[1]) ein quasi exponentieller Anstieg der Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffüberschußgehalt anzunehmen ist. Versuche mit anderem Ausgangsmaterial ergaben wesentlich geringere Effekte. Die Deutung dieser Erscheinungen ist noch durchaus unklar (Störstellen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts? Chemische Verunreinigungen?).

Der Firma Siemens & Halske A.G. danken wir für die Bewilligung von Mitteln zur Durchführung der Versuche.

[1]) Vgl. u. a.: Jusé, W. P. und Kurtschatow, B. W., Phys. Z. d. Sowjetunion 2 (1932) 453. Waibel, F., Wissenschaft. Veröff. Siemens-Werke, Bd. X, H. 4, 1931, S. 65. Bd. XV, H. 3, 1936, S. 75.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Überführungsmessungen an Kupferoxydul.

Von

J. Gundermann und C. Wagner.

(Eingegangen am 10. 7. 37.)

Die Überführungszahl des Cu^+-Ions in Cu_2O bei 1000° C ($5 \cdot 10^{-4}$) ist unabhängig vom Sauerstoffdruck. Die Kupferionen-Teilleitfähigkeit ist ebenso wie die Elektronen-Teilleitfähigkeit ungefähr proportional der 7. Wurzel aus dem Sauerstoffdruck. Durch diesen Befund werden die früheren Modellvorstellungen bestätigt.

Zwecks schärferer Nachprüfung der früher angegebenen Modellvorstellungen über Fehlordnungserscheinungen in Kupferoxydul[1]) wurde die Abhängigkeit der Überführungszahl des Cu^+-Ions in Cu_2O vom Sauerstoffdruck bei 1000° C untersucht.

Zu den früheren Angaben über die Methodik der Überführungsmessungen[2]) ist noch nachzutragen, daß die Faltlinie des Präparats am besten parallel zur Walzrichtung des Metalls gewählt wird, da so die oxydierten Proben nach dem Versuchen glatter in die beiden Hälften zu zerlegen sind. Durch Blindversuche wurde die Konstanz der Blechdicke besonders geprüft. Um eine genügende Genauigkeit zu erzielen, wurde so viel Strom durchgeschickt, daß zwischen Kathode und Anode eine Gewichtsdifferenz von etwa 20 mg auftrat. Bei kleinen Sauerstoffdrucken wurde beobachtet, daß die angrenzenden *Pt*-Drähte Kupfer aufnehmen, da die Reaktion: $2\,Cu_2O \rightleftarrows 4\,Cu$ (gelöst in Pt) $+ O_2$ (Gas) erfolgt. Man beobachtet nach den Versuchen Gewichtszunahmen der *Pt*-Zuleitungsdrähte bis zu 20%, und zwar an der Kathode etwas mehr als an der Anode, entsprechend den elektrolytischen Umsetzungen. Wenn die mit zur Wägung gebrachten Stromzuführungen genügend lang sind, ist jedoch keine wesentliche Fälschung des Versuchsergebnisses zu befürchten. (Man beachte, daß bei den Wägungen im wesentlichen der Massenanteil des Kupfers auftritt, während der Massenanteil des Sauerstoffs zurücktritt.)

Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, daß die Überführungszahl der Cu^+-Ionen bei 1000° C im wesentlichen unabhängig vom Druck ist. (Zum Vergleich sei angegeben, daß der Sauerstoffdruckveränderung von 43 auf 0·65 mm *Hg* eine Leitfähigkeitsänderung im Verhältnis 1·8:1 entspricht). Die Cu^+-Teilleitfähigkeit ist also in annähernd gleicher Weise wie die Gesamtleitfähigkeit proportional der 7. Wurzel aus dem Sauerstoffdruck.

---

[1]) Dünwald, H. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 212.
[2]) Dünwald, H. und Wagner, C., loc. cit. Nagel, K. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 71.

Tabelle 1. Überführungszahlen n_{Cu^+} des Cu^+-Ions in Cu_2O.

Temperatur °C	p_{O_2} mm Hg	$n_{Cu^+} \cdot 10^4$
1000	43·	5·4; 5·5; 5·1; 5·0
1000	0·65	5·1; 5·0
900	4	3·5; 3·4
800	0·55	2·2; 2·2

Wie bereits früher mitgeteilt[1]), sollen bei Aufnahme von überschüssigem Sauerstoff durch die Kupferoxydulphase folgende Vorgänge stattfinden. Eine Sauerstoffmolekel aus der Gasphase gibt mit vier Elektronen aus dem Inneren der Kupferoxydulphase zwei Sauerstoffionen an der Oberfläche. Gleichzeitig wandern auch vier Kupferionen (Cu^+) aus dem Inneren der Kupferoxydulphase an die Oberfläche und bilden dort mit den Sauerstoffionen neue Netzebenen der Cu_2O-Phase. Im Inneren entstehen also Elektronendefektstellen und Kupferionen-Leerstellen in gleicher Zahl (je vier auf eine O_2-Molekel aus der Gasphase). Wenn die Elektronen- und Ionenleitfähigkeit jeweils proportional der Konzentration der betreffenden Fehlordnungsstellen gesetzt wird, so folgt daraus auch die Unabhängigkeit des relativen Cu^+-Leitfähigkeitsanteils ($= Cu^+$-Überführungszahl), wie durch die Angaben in Tabelle 1 experimentell belegt wird.

Die Gleichheit der Elektronendefektstellen- und Cu^+-Leerstellenkonzentration kann jedoch nur dann gelten, wenn Cu^+-Ionen auf Zwischengitterplätzen für eine Abwanderung an die Oberfläche und für eine Beteiligung an der Stromleitung praktisch nicht zur Verfügung stehen. Hier ist also ein ganz wesentlicher Unterschied zu anderen Systemen vorhanden. Z. B. ist gerade für die $AgBr$-Phase charakteristisch, daß dort die Fehlordnung im Ag^+-Teilgitter bereits bei ganzzahlig stöchiometrischer Zusammensetzung verhältnismäßig groß ist (Ag^+-Ionen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Ag^+-Teilgitter in gleicher Menge). Infolgedessen wird dort praktisch Unabhängigkeit der Ag^+-Teilleitfähigkeit vom Bromüberschuß, aber Anstieg der Elektronen-Teilleitfähigkeit beobachtet[2]).

Tabelle 1 zeigt ferner die Temperaturabhängigkeit der Cu^+-Überführungszahl.

[1]) Dünwald, H. und Wagner, C., loc. cit. [2]) Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 447.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Leitfähigkeitsmessungen an Kupferoxyd.

Von

J. Gundermann und **C. Wagner.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 37.)

Die Leitfähigkeit von Kupferoxyd (CuO) bei Zimmertemperatur ist weitgehend von der Vorbehandlung abhängig. Neben anderen noch unbekannten Faktoren sind Temperatur und Sauerstoffdruck der letzten Gleichgewichtseinstellung bestimmend.

An der Kupferoxydphase (CuO) wurden eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt, da eine Klärung der teilweise weit auseinandergehenden Angaben von M. Le Blanc, H. Sachse und H. Schöpel[1]), H. H. v. Baumbach, H. Dünwald und C. Wagner[2]) sowie von G. Kapp und M. Treu[3]) wünschenswert erschien. Eine vollständige Klärung konnte nicht erreicht werden, da sich die einzelnen Versuchsergebnisse nicht als hinreichend reproduzierbar erwiesen. Wie bereits früher beobachtet[4]), wurde bei 800° und vor allem bei 600° C eine geringfügige Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck (gemessen bei der gleichen Temperatur) gefunden. In Tabelle 1 sind einige Daten mitgeteilt, die an einem Präparat unmittelbar nach dessen Oxydation erhalten wurden. Weitere Messungen (zeitlich nach den weiter unten besprochenen Abkühlungsversuchen) ergaben sogar noch weit größere Widerstandsänderungen (bis 50% Leitfähigkeitsabnahme für 0·04 mm Sauerstoffdruck bei 600° C), während auffallenderweise der Widerstandswert der Probe bei 600° C und 760 mm *Hg* Sauerstoffpartialdruck unverändert geblieben war. Bei Ausführung dieser Versuche erwies sich als äußerst störend, daß die erforderlichen Zeiten bis zur praktischen Gleich-

[1]) Le Blanc, M., Sachse, H. und Schöpel, H., Ann. Physik (5) **17** (1933) 334. [2]) v. Baumbach, H. H., Dünwald, H. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 226. [3]) Kapp, G. und Treu, M., Sitzungsber. physik. med. Soz. Erlangen **65** (1934) 215. [4]) v. Baumbach, H. H., Dünwald, H. und Wagner, C., loc. cit.

gewichtseinstellung bei den tieferen Temperaturen sehr lang sind (bei 600° C bis zu 2 Tagen für das in Tabelle 1 angegebene Präparat)[1].

Tabelle 1. Reversible Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit von CuO mit Sauerstoffdruck.

Dimensionen der Probe: Länge: 2·2 cm, Breite: 0·8 cm, Dicke (nach der Oxydation zu CuO): 0·0021 cm. Als Ausgangsmaterial diente Cu-Blech (Kahlbaum).

Temp. ° C	p_{O_2} mm Hg	Einstellzeit (Stunden)	Widerstand	$\varkappa$	Änderung von $\varkappa$ %
800	760	17	1376	0·952	—
800	8·1	2	1451	0·903	− 5·2
800	760	5	1374	0·954	+ 0·2
600	760	28	5688	0·230	—
600	8·1	18	5916	0·222	− 3·5
600	0·045	48	6520	0·201	−12·3
600	760	32	5800	0·226	− 1·7

Zwecks Vornahme von Leitfähigkeitsmessungen bei Zimmertemperatur (Kaltleitfähigkeit) konnte gerade wegen der geringen Einstellgeschwindigkeit folgendermaßen verfahren werden. Die zu untersuchende Probe hing in einem Quarzrohr im Innern eines elektrischen Ofens. Nach den einzelnen Gleichgewichtseinstellungen (600° bis 1000° C) wurde der Ofen plötzlich weggeschoben, so daß die Probe innerhalb weniger Minuten auf Zimmertemperatur abkühlte. Derart konnte eine Vielzahl von Versuchen mit der gleichen Probe[2]) ausgeführt werden. Bei allen Messungen wurde eine früher beschriebene Abzweig-Kompensationsschaltung benutzt[3]).

Im wesentlichen kamen zwei Proben aus Kupfer verschiedener Herkunft zur Messung. Die spektrographische Untersuchung[4]) beider Kupfersorten ergab, daß keine Verunreinigungen in sicher nachweisbarer Menge vorhanden waren.

---

[1]) Es hat ferner den Anschein, als ob die einzelne Gleichgewichtseinstellung nicht nach einem einfachen Zeitgesetz (vgl.: Dünwald, H. und Wagner, C., Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 53) verläuft, sondern daß sich Vorgänge mit verschiedenen Zeitkonstanten überlagern. [2]) In einer weiteren Versuchsreihe wurden auch Proben (von größerer Dicke) in Wasser abgeschreckt; im wesentlichen ergab sich für die Kaltleitfähigkeit das gleiche Bild, insbesondere hinsichtlich des Einflusses der Temperatur vor dem Abschrecken. [3]) C. Wagner und E. Koch, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 439. [4]) Ausgeführt von Herrn Dr. E. Alberti.

Trotz der unvollkommenen Reproduzierbarkeit und trotz gewisser Abweichungen im einzelnen glauben wir aus den in Tabellen 2 und 3 enthaltenen Ergebnissen als qualitative Regel ablesen zu können, daß die Kaltleitfähigkeit von CuO um so niedriger ist, je höher die Temperatur und je niedriger der Sauerstoffpartialdruck während der letzten vorangehenden Gleichgewichtseinstellung mit der Gasatmosphäre gewesen ist.

Über die sonst noch maßgebenden Faktoren erscheint eine Aussage nicht möglich.

Tabelle 2. Elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ von CuO (hergestellt aus Cu-Kahlbaum) bei 20° C.

Dimensionen des Präparats: Länge: 2·2 cm, Breite: 0·8 cm, Dicke (nach der Oxydation zu CuO): 0·0021 cm. Zeitliche Reihenfolge der Versuche: Nr. 3, 2, 1, 4, 5, 6, 7.

Nr.	Vorbehandlung			$\log \varkappa$
	Temp. (° C)	p_{O_2} (mm Hg)	Zeit (Stunden)	
1	1000	760	3	− 8·64
2	800	760	16	− 3·12
3	600	760	56	− 2·08
4	600	760	25	− 2·40
5	600	760	5	− 2·40
6	600	7·7	21	− 3·00
7	600	0·04	45	− 6·40

Tabelle 3. Elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ von CuO (hergestellt aus Cu-Siemens & Halske A.-G.) bei 20° C.

Dimensionen des Präparats: Länge: 1·60 cm, Breite: 0·78 cm, Dicke (nach der Oxydation zu CuO): 0·0018 cm. Zeitliche Reihenfolge der Versuche: Nr. 2, 5, 7, 6, 1, 3, 8, 4.

Nr.	Vorbehandlung			$\log \varkappa$
	Temp. (° C)	p_{O_2} (mm Hg)	Zeit (Stunden)	
1	1000	760	17	− 5·34
2	800	760	10	− 4·26
3	800	760	18	− 6·10
4	800	760	66	− 6·02
5	800	4·1	6	− 7·18
6	600	760	44	− 2·26
7	600	760	64	− 2·34
8	600	0·04	42	− 4·26

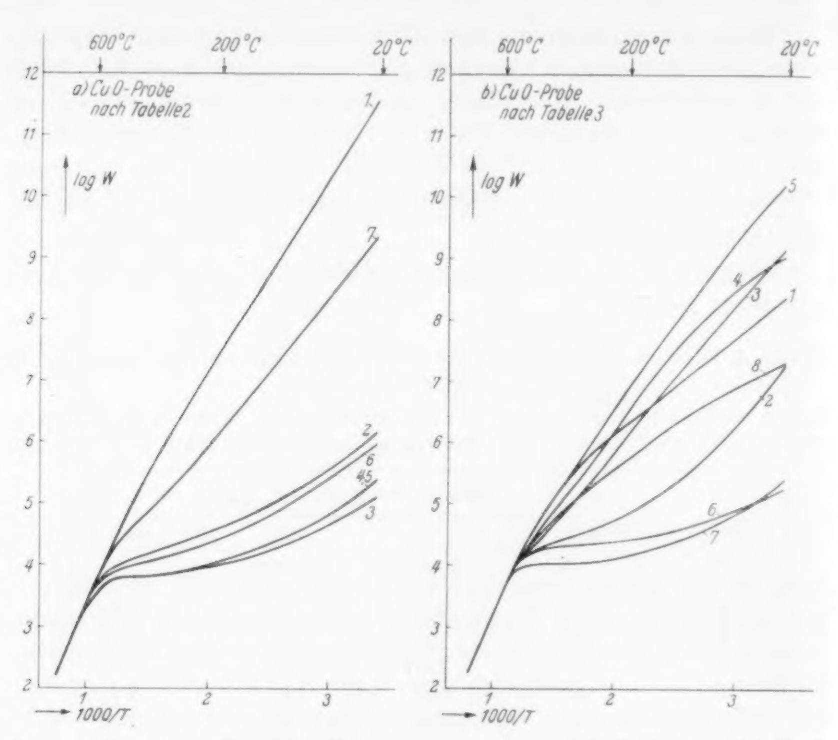


Fig. 1. Widerstands-Temperaturkurven von CuO. a) CuO-Probe der Tabelle 2; b) CuO-Probe der Tabelle 3. Die nach den Angaben in Tabelle 2 und 3 vorbehandelten und rasch gekühlten CuO-Proben wurden jeweils wieder auf 600° C erhitzt. Die zugehörigen Widerstände in Ohm sind oben eingetragen. Die Kurvennummern entsprechen den Nummern in der ersten Spalte der Tabellen.

Von den komplizierten Verhältnissen im einzelnen berichten ferner die Widerstands-Temperaturkurven in Fig. 1, die während des Wiedererhitzens der abgeschreckten Proben aufgenommen wurden.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Über eine neue Art von Faserdiagramm: das Drehgoniometer-Faserdiagramm.

Über die Polymorphie zwischen nativer Cellulose und Hydratcellulose. I.

174. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1].

Von

Erwin Sauter.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 37.)

Das gewöhnliche Faserdiagramm wird in der Weise hergestellt, daß auf das ruhende, meist vertikale Präparatbündel der primäre Röntgenstrahl senkrecht zur Faserachse auftrifft. Nimmt man nun ein blockförmiges Faserbündel so auf, daß die Faserachse senkrecht zur Präparatachse steht und das Präparat ständig rotiert, so entsteht bei genügend langer Belichtung auf der rotierenden Scheibe des Rotationsröntgengoniometers ein dem normalen Faserdiagramm ähnliches Interferenzbild, das jedoch den besonderen Vorteil hat, daß darin die diatropen Reflexionen von der Faserbasisfläche für sich allein und vollständig auf der zugehörigen S-förmigen Diagramm-Gitterlinie (des rez. Interferenzengitters) auftreten. Diese Methode wird benutzt, um die Intensitätsverhältnisse der diatropen Reflexionen von nativer und Hydratcellulose festzustellen. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß eine micellare Polymorphie, wie Meyer und Mark annehmen, nicht vorhanden sein kann, sondern daß frühere allgemeine Auffassungen von Sponsler und Dore in wesentlichen Punkten richtig sind.

Einleitung.

In vorangehenden Mitteilungen ist gezeigt worden[2], daß in den Vertikalkegeldiagrammen von nativer Cellulose auch ungerade Ordnungen der diatropen Reflexionen (von der Faserbasis) zu beobachten sind, nämlich (030)[3] und (050). Daß diese Interferenzen richtige Celluloseinterferenzen sein müssen, bewies ein in der gleichen Anordnung aufgenommenes Kautschuk-Faserdiagramm[3]. Allerdings kann man aus den Vertikalkegelfaserdiagrammen (den Faservolldiagrammen) gerade bei der Cellulose keine genaueren Angaben über das relative Intensitätsverhältnis dieser Reflexionen zueinander entnehmen, wie es z. B. aus einer Drehkristallaufnahme (Goniometer-

---

[1]) 173. Mitteilung: Vgl. G. V. Schulz u. E. Husemann, Angew. Chem. **50**, (1937). Zugleich 14. Röntgen-Mitteilung des Verfassers. [2]) Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 83, 117. [3]) Vgl. Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 405.

diagramm) gemacht werden kann, weil in den nativen Fasern infolge ihres inneren Aufbaus auch bei bester Parallelisierung immer Anteile enthalten sind, die eine ziemlich starke Neigung gegen die Faserachse besitzen. Daher kommt es, daß in den Faserdiagrammen die diatropen Interferenzen, die beim Arbeiten mit einer Strahlenblende von geringer Divergenz bei wirklich parallelen Kristalliten gar nicht auftreten sollten, in Wirklichkeit doch mit sehr bemerkenswerter Intensität erscheinen. Der Grund hierfür liegt darin, daß in diesem Fall die Basisfläche für mehrere Interferenzordnungen während der ganzen Dauer der Expositionszeit ständig einen Reflexionsbeitrag liefert. Es können daher auch sehr schwache Interferenzen in diesem Fall mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden. Dies gilt vor allem bei Anwendung der spektralmonochromatischen Aufnahmemethode, bei der die störenden Bremsstrahllinien im Diagramm in Wegfall kommen. Es ist weiterhin aber verständlich, daß bei der Aufnahme der diatropen Reflexionen in der Schwenk- und Drehanordnung mit senkrecht zur Drehachse stehender Faserachse andere Intensitätsverhältnisse auftreten werden, weil nunmehr die Faserbasis mit einer gewissen Geschwindigkeit ziemlich gleichmäßig durch die einzelnen Glanzwinkel gedreht wird. Schwenkaufnahmen auf den zylindrischen oder ebenen Film, wie sie in letzter Zeit von K. H. Meyer und L. Misch[1]) zum Nachweis schwacher ungerader diatroper Reflexionen bei nativer Cellulose benutzt worden sind, schließen die Überlagerungsmöglichkeit von anderen nicht diatropen Interferenzen nicht aus und sind daher nicht eindeutig genug. Dagegen erhält man in bezug auf die diatropen Reflexionen unbeanstandbare Diagramme, wenn man solche Schwenk- oder Drehaufnahmen im Röntgengoniometer (nach Weissenberg oder nach Schiebold und Sauter) durchführt.

Die Vorteile des Rotationsröntgengoniometers dem Weissenberg-Goniometer gegenüber sind in früheren Arbeiten[2]) und in der Literatur[3]) hervorgehoben worden. Bei der Untersuchung von Texturen bietet das Rotationsgoniometer den großen Vorteil, daß der Debye-Scherrer-Kreis im Diagramm auch als geschlossener Kreis erscheint, während er im Weissenberg-Diagramm eine gerade Linie darstellt. Höhere Orientierungen können im Rotationsgoniometerdiagramm leichter und besser überschaut und enträtselt werden als im Weissen-

[1]) Meyer, K. H. und Misch, L., Helv. chim. Acta **20** (1937) 232. [2]) Vgl. Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 370. [3]) Vgl. Glocker, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. 2. Aufl. Berlin 1936.

BERG-Diagramm, weil das Rotationsgoniometerdiagramm eine Elementarzellenordnung der Reflexionen ähnlich der eines Flächengitters des reziproken Gitters enthält. Diese Verhältnisse im Rotationsgoniometerdiagramm sind auch die Ursache, warum bei der Goniometrierung eines Faserblocks, dessen Faserachse senkrecht zur Drehachse steht, ein Diagramm zustande kommt, das in jeder Hinsicht dem gewöhnlichen Faserdiagramm analog ist. Die diatrope Ebene kommt in dieser neuen Art von Faserdiagramm gleichmäßig zur Reflexion (im Gegensatz zum gewöhnlichen Faserdiagramm), so daß sich an Hand solcher Diagramme die wahren Intensitätsunterschiede der diatropen Reflexionen sehr gut feststellen lassen. Allerdings erfordern gut durchbelichtete Faserdiagramme dieser Art eine besonders lange Belichtungszeit. Das kommt davon her, weil von der Gesamtfasersubstanz immer nur ein bestimmter Anteil so liegt, daß der Äquator einer Zonenachse senkrecht zur Faserachse auf die Goniometerscheibe durchgelassen wird. Im Drehfaserdiagramm sind sozusagen alle Äquatorschichtlinien der Zonen senkrecht zur Faserachse gleichzeitig in Elementarzellenanordnung auf die Goniometerscheibe gebracht. Diese Tatsache bedingt auch vereinfachte geometrische Verhältnisse in dem neuen Faserdiagramm, worauf aber hier nicht weiter eingegangen werden soll.

In der früheren Mitteilung über die native Cellulose wurde aus dem Faservolldiagramm der Schluß gezogen, daß ungerade Ordnungen von der Faserbasis auch vorhanden sind und daß daher die genaue digonale Verkettung der Glucosereste (die MEYER und MISCH erneut annehmen und zur Grundlage einer sehr speziellen Intensitätsdiskussion machen) nicht besteht. Dies wurde schematisch in der Weise zum Ausdruck gebracht, daß beim Blick von oben auf den Cellobioserest, die Glucosereste gegeneinander um einen bestimmten Winkel, der vorerst nicht genauer angegeben werden kann, aus der digonalen Schraubenstellung herausgedreht sind. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen geben K. H. MEYER und L. MISCH an, daß in einem 60 Stunden exponierten Schwenkdiagramm von Ramiecellulose keine ungeraden Ordnungen vorhanden seien, also weder (030) noch (050). Man sieht allerdings an diesem Diagramm, daß es methodisch unzulänglich hergestellt worden ist, denn es ist trotz dieser langen Belichtung so stark unterbelichtet, daß darauf nur die Interferenz (040) zu sehen ist. Da die MEYERsche Aufnahmeanordnung, wie erwähnt,

außerdem theoretisch nicht einwandfrei für den Nachweis der diatropen Reflexionen ist, wurde hier die Röntgengoniometermethode benutzt, und zwar des Rotationsröntgengoniometers (vom SEEMANN-Laboratorium, Freiburg i. Br.). Um nun von vornherein nicht zu große Expositionszeiten für ein gut durchexponiertes Drehgoniometerfaserdiagramm von nativer Cellulose zu erhalten, wurde Wert darauf gelegt, ein genügend dichtes Faserpräparat zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde zuerst in der Faserpräparatklemme ein etwa 1·5 mm dickes gewöhnliches Faserpräparat von Ramie hergestellt, das mit

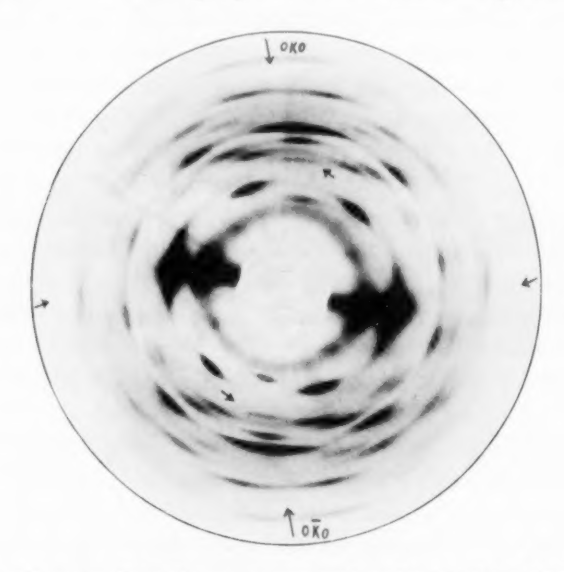


Fig. 1. Drehgoniometer-Faserdiagramm von nativer Ramie (Faserblock). Nachweis der ungeraden Basisreflexion (030) (Pfeil).

verdünnter Dammarharzlösung getränkt wurde. Nach dem Trocknen wurde das Faserbündel von der Klemme heruntergenommen und vorsichtig gepreßt, wobei es auf eine Dicke von etwa 0·5 mm zusammenging. Aus diesem Band wurden mit einer guten Rasierklinge einzelne Blöckchen quer zur Faserachse herausgeschnitten, die etwa 0·8 mm breit waren. Das obige Drehgoniometer-Faserdiagramm ist mit einem solchen Präparat in einer Zeit von 40 Stunden am MÜLLER-Rohr mit *Cu*-Anode und Nickelfilter bei 35 kV und 22 mA hergestellt worden. Der amorphe Ring im Faserdiagramm rührt vom Dammarharz her.

Im vorstehenden Diagramm, wie auch in anderen weniger stark belichteten Diagrammen, ist die Reflexion (0 3 0) gut zu sehen[1]). Gegenüber (0 3 0) ist die Interferenz (0 5 0) bei der Aufnahmeanordnung mit der Goniometerscheibe in 45°-Stellung zum Primärstrahl weniger intensiv und in der Reproduktion nicht zu sehen. An Hand der Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark läßt sich aber noch eine weitere Prüfung ihrer Aussagen über die Symmetrie des Cellobioserestes im Gitter durchführen, die recht aufschlußreich ist. Nach Meyer und Mark[2]) soll nämlich die Polymorphie zwischen nativer Cellulose

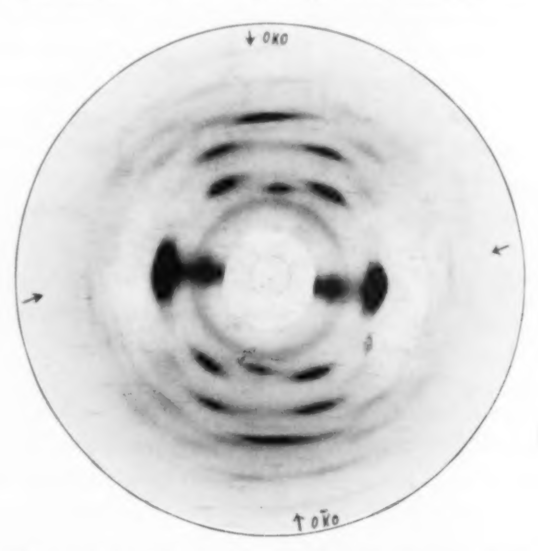


Fig. 2. Drehgoniometer-Faserdiagramm von Hydratcellulose. Die starken Intensitätsverschiebungen unter den diatropen Reflexen im Vergleich zur nativen Cellulose stehen im Widerspruch zu den Meyer-Markschen Elementargittermodellen und bestätigen frühere Beobachtungen von Sponsler und Dore.

und Hydratcellulose sozusagen eine micellare sein, d. h. die Cellulosehauptvalenzkette soll in beiden Gittern die gleiche Gestalt besitzen, nur ihre seitliche Lagerung zueinander sei verschieden. Wenn dies zutrifft, dann ist anzunehmen, daß das Intensitätsverhältnis der diatropen Reflexionen untereinander im Drehgoniometer-Faserdiagramm

[1]) Das Intensitätsverhältnis (030):(020) ist etwa 1:3. In H. Marks Buch „Chemie und Physik der Cellulose" (Berlin 1932) ist die Angabe eines Verhältnisses von 1:100 unrichtig. [2]) Vgl. Mark, H., Chemie und Physik der Cellulose. Berlin 1932, S. 165.

(das zum Vergleich heranzuziehen ist) von Hydrat- und nativer Cellulose weitgehend übereinstimmt. Ist dies nicht der Fall, dann ist nach den MEYER- und MARKschen Gitterbestimmungen nur eine makromolekulare Polymorphie und keine andere möglich, d. h. also, die Symmetrie der Kette muß selber in den beiden kristallinen Modifikationen verschieden sein. Im vorstehenden ist das Drehgoniometer-Faserdiagramm der Hydratcellulose wiedergegeben (vollständig merzerisiertes Ramiepräparat).

Aus dem Vergleich der diatropen Reflexionen (020) und (040) in den beiden Diagrammen geht unmittelbar hervor, daß gegenüber der nativen Cellulose bei der Hydratcellulose die Interferenz (020) außerordentlich an Intensität zugenommen hat, während (040) sehr viel schwächer geworden ist. (Das zeigt in der Reproduktion am deutlichsten die (040)-β-Interferenz, die bei nativer Cellulose sehr intensiv, dagegen bei Hydratcellulose nur schwach sichtbar ist.) Aus den beiden vorstehenden neuartigen Faserdiagrammen ergibt sich, daß die von MEYER und MARK gegebene Erklärung des Unterschiedes im Kristallbau zwischen nativer Cellulose und Hydratcelluloese nicht zutreffend ist. Bei der Hydratcellulose ist für die Reflexionen von der Faserbasis die Auslöschung der ungeraden Ordnungen recht nahe erfüllt, bei der nativen Cellulose ist dies aber nicht der Fall.

Die weitere Diskussion des Unterschiedes der beiden Gitter von nativer und Hydratcellulose erfordert die genaue Kenntnis des Gitters der Hydratcellulose. Es wird in einer folgenden Mitteilung darauf eingegangen werden. Im Zusammenhang mit dem Obengesagten sei hier aber bereits auf eine Arbeit von SPONSLER und DORE über das Gitter der Hydratcellulose und seine Unterschiede zu dem der nativen Cellulose aus dem Jahre 1928 hingewiesen[1]), die von MEYER und MARK in ihren Publikationen[2]) nicht diskutiert wird. In dieser Arbeit von SPONSLER und DORE wird ein anderes Gitter für die Hydratcellulose abgeleitet, als das von MEYER, MARK und Mitarbeitern angebene, nämlich eine monokline Zelle mit den Dimensionen 4·53 Å, 7·61 Å und 10·3 Å (= Faserperiode) und dem Winkel $\beta = 83°$. Wenn auch wahrscheinlich diese Elementarzelle, was noch genauer geprüft werden muß, zweimal so groß zu nehmen ist, so stellt sie doch für

[1]) SPONSLER, O. L. und DORE, W. H., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1940.

[2]) MEYER, K. H. und MARK, H., Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930. MARK, H., Physik und Chemie der Cellulose. Berlin 1932.

den Gittervergleich eine zulässige näherungsweise Gittervereinfachung auf ein einfach primitives Gitter dar. Die Veränderung der Raumverhältnisse auf der Basis des Gitters von Hydrat- und nativer Cellulose, auf der die Hauptvalenzketten stehen, zeigt nach SPONSLER und DORE folgende Fig. 3.

Es ist nach den vorangegangenen Mitteilungen anzunehmen, daß das SPONSLER- und DOREsche Gitter der nativen Cellulose in den Hauptzügen richtig ist und das von MEYER und MARK angegebene unzutreffend. In Anbetracht der oben genannten Unstimmigkeiten zwischen den Gittermodellen von nativer und Hydratcellulose nach MEYER und MARK scheint auch die Polymorphieerklärung von SPONSLER und DORE weitgehend richtig zu sein. Diese Auffassung wird noch verstärkt durch die folgenden bemerkenswerten Angaben SPONSLERs und DOREs über die Intensitätsverhältnisse zwischen den diatropen Interferenzen bei Hydrat- und nativer Cellulose: "A distinct change in the intensities of the three lines shows that there has been some change in the spatial relationship of the constituent atoms of the C_6 group." SPONSLER und DORE fassen also den Unterschied zwischen nativer Cellulose und Hydratcellulose als einen makromolekularen auf und nehmen an, daß bei der Hydratcellulose in den Glucoseresten die primäre Akloholgruppe in eine etwas andere Lage gerückt ist, womit sie die Intensitätsverschiebungen der Basisreflexionen zu erklären versuchen. Diese Beobachtung von SPONSLER und DORE aus dem Jahre 1928, die in wesentlichen Gesichtspunkten auch durch die Beobachtungen aus den neuartigen Faserdiagrammen bestätigt wird, ist daher für die weitere Diskussion des Polymorphieverhältnisses zwischen nativer und Hydratcellulose besonders bemerkenswert. SPONSLERs und DOREs Auffassung wird hierbei nicht durch die chemische Unstimmigkeit gestört, daß sie die beiden Glucosereste etwas abweichend von der heutigen Auffassung nicht in Cellobioseresten zu Hauptvalenzketten vereinigt haben.

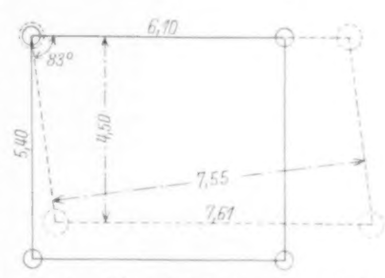


Fig. 3. Die Platzänderung auf der Elementarzellenbasis beim Übergang der nativen Cellulose in Hydratcellulose nach SPONSLER und DORE 1928.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 37. 1200.

Zur Theorie der Assimilation.

III. Über die Dunkelreaktionen der Assimilation („die BLACKMANsche Reaktion")[1].

Von

Kurt Wohl.

(Eingegangen am 1. 7. 37.)

Eine Darstellung der Ergebnisse dieser Abhandlung ist in der folgenden Abhandlung V enthalten. Kapitelüberschriften: I. Die monomolekulare BLACKMAN-Reaktion. II. Die monomolekulare und die bimolekulare BLACKMAN-Reaktion. III. Zunahme der BLACKMAN-Periode mit wachsender Lichtintensität und Kohlensäurekonzentration. IV. Unmittelbare Bildung von Glucose am Reduktionsort.

Wir wollen unseren Ausführungen einen kurzen Überblick über den Inhalt der Abhandlung I voranstellen[2]). Das Assimilationsschema ist

$$X_0 \xrightarrow{h\nu} X_1 \xrightarrow{h\nu} X_2 \xrightarrow{h\nu} X_3 \xrightarrow{h\nu} X_4 \xrightarrow{k=1/T} X_0 .$$

X_0 ist der mit H_2CO_3 besetzte Reduktionsort, dem die von Chlorophyll absorbierten Lichtquanten zugeführt werden; X_1, X_2 und X_3 sind aktive, d. h. durch Licht veränderliche Photoprodukte, X_4 ist das photoinaktive „BLACKMAN-Produkt", das in einer zusammengesetzten „BLACKMANschen" Reaktion mit der mittleren Reaktionsperiode von T sec bzw. mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 1/T$ sec^{-1} unter Anlagerung eines neuen CO_2-Moleküls in das Ausgangsprodukt X_0 übergeht. Dieses Schema führt für die pro Sekunde entwickelte O_2-Menge v zu der Gleichung

$$v = \frac{n}{4\,\tau + T}, \qquad (32)$$ [3])

die mit Gleichung (4) der Abhandlung I identisch ist. n ist die Zahl der Reduktionsorte, τ der mittlere Zeitabstand der vom Reduktionsort empfangenen Lichtquanten. Die maximale Assimilation pro Sekunde bei sehr dichter Quantenfolge ist danach

$$v_{\max} = \frac{n}{T}. \qquad (33)$$

(siehe Gleichung (8), Abhandlung I). Durch extrem intensive Funken, deren Abstand groß genug ist, um die BLACKMAN-Reaktion praktisch vollständig ablaufen zu lassen, wird je Funke eine Sauerstoffmenge entwickelt, die entsprechend der Gleichung

$$J_{\max} = n \qquad (34)$$

(siehe Gleichung (11a), Abhandlung I) gleich der Zahl der Reduktionsorte ist. Kombination von Gleichung (33) und (34) liefert T.

---

[1]) Abhandlung I und II: Z. physikal. Chem. (B) **37** (1937) 105 und 122. Die Überschrift des Kapitels Va der Abhandlung II enthält einen Druckfehler. Sie muß heißen „Die Temperaturabhängigkeit der maximalen Assimilations r a t e".
[2]) Literaturhinweise siehe Abhandlung I. [3]) Die Formeln und Tabellen werden in dieser Reihe von vier Abhandlungen über die Assimilation durchgezählt.

Das Verhältnis der Anzahl Chlorophyllmoleküle ν zu n heißt die mengenmäßige Assimilationseinheit $\nu/n = Z$. Es wurde beobachtet

$$\frac{\varDelta_{max}}{\nu} = \frac{1}{Z} = \frac{1}{2500} \quad (34\,a) \qquad \text{und} \qquad \frac{v_{max}}{\nu} = \frac{1}{ZT} \approx \frac{1}{30} \quad (33\,a)$$

bei 25° C. Daraus folgt $T = 0{\cdot}012$ sec. Die Zahl der Chlorophyllmoleküle z, die einen Reduktionsort mit Quanten beliefern können, heißt die Wirkungseinheit der Assimilation. z/Z ist der Wirkungsgrad des Chlorophylls. Die Zahl der von einem Chlorophyllmolekül absorbierten Lichtquanten, bei der die Assimilationsgeschwindigkeit gleich der Hälfte des Sättigungswertes ist, ist gleich

$$\frac{N_{(1/2)}}{\nu} = \frac{4}{zT} \tag{35}$$

(Gleichung (9a), Abhandlung I). Die Beobachtung gibt für normale grüne Blätter $zT \approx 30$ sec, also $z/Z \approx 1$, übereinstimmend mit der guten Quantenausbeute bei niederer Intensität. Versuche über die Verkürzung des Funkenabstandes geben für T bei 1° C etwa 0·14 Sekunden. Entsprechende Versuche bei 25° C sind mit dem obengenannten T-Wert in Übereinstimmung. Gleichung (34) und (34a) setzen voraus, daß in *einem* Funken bei hinreichender Intensität vier Lichtquanten wirken können, daß also der Assimilationsapparat während der Funkendauer ($\geqq 10^{-5}$ sec) praktisch dauernd aufnahmebereit für Lichtquanten ist.

I. Die monomolekulare Blackman-Reaktion[1]).

Die Sättigungsassimilation bei kontinuierlicher Belichtung nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Nach Gleichung (33) muß das wie üblich auf eine Abnahme der Blackman-Periode zurückgeführt werden. Denn die Zahl der Reduktionsorte ist nach den Versuchen über die maximale Assimilation bei Funkenlicht von der Temperatur nur wenig abhängig. Nach Warburg[2]) nimmt die Assimilation von chlorella pyrenoidosa zwischen 5·4° und 30° um das 7fache zu. Die Aktivierungsenergie A nimmt in diesem Gebiet von etwa 24 bis 8 kcal ab[3]). Wir wollen zunächst einen Wert von 18 kcal ansetzen. Die Geschwindigkeitskonstante der Blackman-Reaktion im mittleren Temperaturgebiet ist etwa gleich $k = 1/0{\cdot}04 = 25\ \text{sec}^{-1}$. Damit liefert die Näherungsgleichung $k = C \cdot e^{-A/RT}$ für C den Wert $1 \cdot 10^{15}$. Daraus geht hervor, daß diejenige Blackman-Reaktion, die für den hohen Temperaturkoeffizienten verantwortlich ist, keine bimole

[1]) Die gründlichste quantitativ-theoretische Analyse der Blackman-Reaktion findet sich bei D. Burk und H. Lineweaver (Cold Spring Harbor Symp. on Quantit. Biol. **3** (1935) 165) und G. E. Briggs (Biol. Rev. **10** (1935) 460). Siehe auch H. Gaffron und K. Wohl (Naturwiss. **24** (1936) 103). Neue Versuche und Folgerungen bringt H. Gaffron, Biochem. Z. **292** (1937) 241. [2]) Warburg, O., Biochem. Z. **100** (1919) 230. [3]) Die Beobachtungen anderer Autoren (Emerson, J. Gen. Physiol. **12** (1929) 623; Emerson und Green, J. Gen. Physiol. **17** (1934) 817) liegen in gleicher Richtung.

kulare Reaktion im kinetischen Sinne sein kann, denn die Stoßzahlen pro Sekunde mit einem gelösten Reaktionspartner liegen, auch wenn dieser noch so konzentriert ist, um Größenordnungen unter diesem Betrage. Nur das umgebende Wasser — oder natürlich ein mit dem langsam reagierenden BLACKMAN-Molekül verbundenes Fremdmolekül (Enzym) — kann sich an der temperaturempflindlichen Reaktion beteiligen.

II. Die monomolekulare und die bimolekulare BLACKMAN-Reaktion.

Der anormale Temperaturgang der Aktivierungsenergie und zugleich der hohe Temperaturkoeffizient der Assimilation bei kleiner CO_2-Konzentration lassen sich durch folgendes Schema der „BLACKMAN-Reaktion" erklären:

$$\xrightarrow{h\nu} X_4 \xrightarrow{1/T_1,\ \text{Enzym}} X_5 \underset{-CO_2}{\overset{+CO_2}{\rightleftarrows}} X_6 \xrightarrow{1/T_2} X_0 \xrightarrow{h\nu} .$$

$$X_0 \underset{+CO_2}{\overset{-CO_2}{\rightleftarrows}} B$$

Das vierte inaktive Photoprodukt geht mit der Geschwindigkeit $1/T_1$ in einen Stoff X_5 über, der mit CO_2 praktisch im Gleichgewicht steht; das Produkt X_6 geht mit einer Geschwindigkeit $1/T_2$ in das Ausgangsprodukt der Assimilation Reduktionsort $\cdot H_2CO_3$ über, das bis zu einem Gleichgewicht CO_2 unter Rücklassung des freien Reduktionsortes B abgibt. Z. B. kann aus X_4 in bimolekularer Reaktion mit einem unbekannten Enzym O_2 freigemacht werden; dann besteht der Übergang von X_6 in X_0 in der monomolekularen Verdrängung von CH_2O durch angelagertes CO_2 (siehe dazu weiter unten). Die entsprechende Assimilationsgleichung stellt eine Erweiterung der Gleichung (32) dar und lautet:

$$\frac{v}{n} = \frac{1}{4\tau + T_1 + T_2 + T_2 K/c + K'\tau/c}. \tag{36}$$

Die Gleichgewichtskonstante K bezieht sich auf die Reaktion zwischen X_5 und X_6, K' auf die Reaktion zwischen X_0 und B. Danach verschwinden bei hinreichender Steigerung der CO_2-Konzentration die beiden letzten Glieder und wird die Assimilation entsprechend der Erfahrung von der CO_2-Konzentration unabhängig (vgl. hierzu EMERSON und ARNOLD, BURK und LINEWEAVER und BRIGGS, loc. cit.). Ferner erhält man für hohe Intensität und Kohlensäurekonzentration zwei unabhängige sich addierende BLACKMAN-Perioden mit verschie-

dener Temperaturabhängigkeit, so daß bei tiefer Temperatur die stark temperaturabhängige, bei hoher die wenig temperaturabhängige maßgebend ist. Eine bimolekulare Reaktion kann mit einer sehr kleinen Aktivierungsenergie, die nahe gleich Null sein kann, etwa die gleiche Geschwindigkeit besitzen wie eine monomolekulare mit hoher Aktivierungsenergie. Daher kann eine kleine Temperaturdifferenz schon eine beträchtliche Verschiebung der scheinbaren Aktivierungsenergie bewirken. Bei hoher CO_2-Konzentration sind die nicht durch die Assimilationsprodukte beanspruchten Reduktionsorte bei allen Temperaturen praktisch vollständig mit CO_2 belegt, so daß, wie Gleichung (35) zeigt, das CO_2-Gleichgewicht den Temperaturkoeffizienten der Assimilation nicht beeinflußt. Im Bereich geringer Belegung der Reduktionsorte mit CO_2 nimmt die Belegung gemäß den Funktionen $e^{U/RT}$ und $e^{U'/RT}$ mit steigender Temperatur ab. U ist die zur Gleichgewichtskonstanten K zugehörige Dissoziationsenergie, U' ist K' zugeordnet. Das letzte Glied der Gleichung (36), $K'\tau/c$, möge im Falle kontinuierlicher Belichtung bei den von den Experimentatoren angewandten höchsten Lichtintensitäten infolge der Kleinheit von τ vernachlässigt werden können. Da nun die Aktivierungsenergie der monomolekularen Blackman-Reaktion A_2 viel größer als U ist und folglich der Temperaturkoeffizient von T_2 absolut viel größer als der von K ist, so besitzt auch das nach Gleichung (36) bei kleiner CO_2-Konzentration maßgebende Produkt T_2K noch einen hohen Temperaturkoeffizienten. Wir können etwa schreiben:

$$T = T_1 + T_2 + \frac{T_2 K}{c} = T_1^\circ \cdot e^{5/RT} + T_2^\circ \cdot e^{32/RT} + T_2^\circ \cdot \frac{K^\circ}{c} \cdot e^{(32-9)/RT}. \quad (36\,\text{a})$$

Bei hoher CO_2-Konzentration fällt wie gesagt das letzte Glied fort. In den Versuchen Warburgs (loc. cit.) mit einer CO_2-Konzentration von über 10^{-3} Mol/Liter ist es völlig zu vernachlässigen. Die dann herrschenden Verhältnisse zeigt die folgende Tabelle 13[1]):

Tabelle 13.

Temperatur in °C	$\frac{T_1}{T_2}$	Scheinbare Aktivierungsenergie	Geschwindigkeitserhöhung bei 10° C Temperatursteigerung	
			ber.	beob. von O. Warburg, loc. cit.
25	7·0 (willkürlich)	8·4	1·62	1·6
7·5	0·40	24·2	4·7	4·3—5·0

[1]) Siehe die Anm. 3 auf S. 169.

Dabei ist das Verhältnis T_1/T_2 bei 25° C willkürlich gewählt. (Der Absolutwert von T_1° ist für eine bimolekulare Reaktion durchaus plausibel; auch der von K° ist, worauf wir hier nicht eingehen wollen, „in Ordnung". Auf den Absolutwert von T_2° kommen wir im Schlußkapitel zu sprechen.) Die Verhältnisse bei niederer CO_2-Konzentration und 7·5° C lassen sich nun leicht übersehen. Ist infolge hoher CO_2-Konzentration das letzte Glied in Gleichung (36a) zu vernachlässigen, so ist die scheinbare Aktivierungsenergie, wie wir eben sahen, gleich 24·2 kcal. Ist die CO_2-Konzentration so niedrig, daß das letzte Glied die beiden anderen überwiegt, so ist die scheinbare Aktivierungsenergie gleich 32 — 9 = 23 kcal. Im Zwischengebiet liegt sie dazwischen, ist also, wie beobachtet, praktisch unabhängig von der CO_2-Konzentration. Bei hoher Temperatur, wo keine Versuche vorliegen, müßte der Temperaturkoeffizient bei starker Erniedrigung der CO_2-Konzentration bis zu einem Grenzwert zunehmen, der einer Aktivierungsenergie von 23 kcal entspricht[1])

III. Zunahme der Blackman-Periode mit wachsender Lichtintensität und Kohlensäurekonzentration.

Smith[2]) hat aus einem großen Versuchsmaterial geschlossen, daß die Form der Kurven, die die Abhängigkeit der Assimilation von der Lichtintensität oder CO_2-Konzentration darstellen, vielfach nicht genau dem bisher benutzten Gleichungstypus entspricht, sondern daß die Kurven bei höheren Werten der Variablen langsamer dem Grenzwert zustreben. Das entspricht einer Verlängerung der Blackman-Periode mit zunehmender Assimilationsgeschwindigkeit, oder, wie wir auch sagen können, mit zunehmender stationärer Konzentration der Blackman-Produkte. Die Beobachtungen beziehen sich auf höhere Temperatur, wo nach dem vorigen Kapitel die bimolekulare Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Verlängerung kann so zustande kommen, daß ein Endprodukt der Assimilation rückreagiert, bevor es von der Zelle weiter verbraucht wird. So kann z. B. nach dem vierten Photoakt O_2 zur Verminderung der Aktivierungsenergie im Stoß auf ein Enzym übergehen und im Mittel erst nach einer gewissen Zeit frei werden. Wenn die Verbindung Enzym : O_2 mit dem Produkt X_5 des Schemas auf S. 171 rückreagieren

[1]) Eine genauere Analyse der Verhältnisse bei CO_2-Mangel soll einer weiteren Abhandlung vorbehalten bleiben. [2]) Smith, E. L., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 22 (1936) 504.

kann, so wird das um so häufiger geschehen und folglich um so stärker die Assimilation hemmen, je höher die Konzentration der Verbindung Enzym:O_2 ist, also je mehr von ihr durch den Assimilationsvorgang pro Sekunde produziert wird. Die BLACKMAN-Periode steigt auf diese Weise mit zunehmender Assimilationsgeschwindigkeit um einen von den Umständen abhängigen Faktor, dessen Höchstwert durch das Verhältnis der Rückreaktions- und Zerfallsgeschwindigkeit der Verbindung Enzym:O_2 bestimmt ist[1]). Nach dieser speziellen Auffassung müßte sich die Gestalt der Assimilations-Intensitätskurve und Assimilations-Kohlensäurekonzentrationskurve mit sinkender Temperatur derjenigen nähern, die der Gleichung (32) entspricht, da ja die bimolekulare Reaktion bei tiefer Temperatur gegen die monomolekulare zurücktritt[2]).

IV. Unmittelbare Bildung von Glucose am Reduktionsort.

a) Allgemeines Modell.

Wie erwähnt, fand WARBURG, daß bei 7·5° C die Aktivierungsenergie etwa gleich 24 kcal ist. Sieht man entsprechend S. 171 die beobachtete BLACKMAN-Periode als Summe zweier Reaktionsperioden an, so müssen zur Beschreibung des Temperaturganges der Aktivierungsenergie die Größen für die Einzelreaktionen natürlich noch weiter auseinander liegen als die beobachteten Extremwerte. Nehmen wir für die größere entsprechend Gleichung (36a) 32 kcal an! Da die Reaktionsperiode bei 5° C nach den Versuchen von EMERSON und ARNOLD über Verkürzung der Funkenabstände etwa 0·1 Sekunde beträgt, erhält man die absolute Näherungsgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit $1/0{\cdot}1 = C \cdot e^{-32/RT}$ und somit $C = 10^{26}$. Nun ist der Normalwert für eine monomolekulare Reaktion 10^{13}. Der Wert 10^{16} wird sehr selten überschritten, Werte über etwa 10^{18} sind in den Bänden des LANDOLT-BÖRNSTEIN nicht verzeichnet. Eine Reaktion mit dem Normalwert $C = 10^{13}$ und 32 kcal Aktivierungsenergie hätte bei 5° eine mittlere Reaktionsperiode nicht von 0·15 Sekunden, sondern von 340000 Jahren; mit $C = 10^{18}$ betrüge sie 3·4 Jahre. Diese Schwierigkeit kann nicht ohne erhebliche Änderung der bisherigen Auffassungen überwunden werden.

---

[1]) Neuerdings nimmt auch H. GAFFRON (Naturwiss. **25** (1937) 460) die Existenz einer Verbindung zwischen einem beweglichen Enzym und O_2 an, allerdings schreibt er ihr ganz andere Eigenschaften und Funktionen zu als wir. [2]) Der Gedanke soll in einer weiteren Abhandlung quantitativ durchgeführt werden.

Gleichung (33) legt es nahe, einen Ausweg in der Richtung zu suchen, daß auch die Zahl der Reduktionsorte stark temperaturabhängig ist; dann würden die beiden Aktivierungsenergien sich addieren. Diese Lösung entspräche der Erklärung, die ABEL, SCHMIDT und RÖMER[1]) für die hohe Aktivierungsenergie und den raschen Verlauf der Reaktion $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$ gegeben haben, daß nämlich ein Produkt aus einer Geschwindigkeits- und einer Gleichgewichtskonstanten geschwindigkeitsbestimmend ist. Jedoch ist das nach Gleichung (34) nicht möglich, denn nach dieser Gleichung ist die Assimilation im Funkenlicht bei großem Funkenabstand durch n gegeben und müßte somit stark temperaturabhängig sein, was nach EMERSON und ARNOLD sicher nicht der Fall ist. Auch die Theorie von FRANCK und HERZFELD führt, wie wir in der vorhergehenden Abhandlung II sahen, aus diesem Dilemma nicht heraus. Die folgende Lösung erscheint möglich:

Die Gleichung für die Reaktionskonstante lautet genauer:

$$k = C \cdot e^{-F/RT}, \tag{37}$$

wo F die freie Energie der Aktivierung ist[2]). Die Temperaturabhängigkeit von k regelt sich dagegen durch die Gleichung:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}, \tag{38}$$

wo A wie bisher die Gesamtenergie der Aktivierung ist. Nun ist

$$F = A - TS, \tag{39}$$

wenn S die Entropiezunahme bei Übergang in den aktivierten Zustand, von uns Aktivierungsentropie genannt, ist (vgl. die Definition von F in Anm. 2). In der korrekten Gleichung ist C bei Zimmertemperatur stets etwa gleich 10^{13}. Wenn nun die Aktivierungsentropie einen sehr hohen positiven Wert hat, so ist A erheblich größer als F; setzt man dann den aus Gleichung (38) erhaltenen Wert von A anstatt F in Gleichung (37) ein, so erhält man bei gegebener Geschwindigkeitskonstanten k einen abnorm hohen scheinbaren C-Wert. Nun ist bei allen chemischen Gas- und Lösungsreaktionen, die im LANDOLT-BÖRNSTEIN verzeichnet sind, erwartungsgemäß der Einfluß von S weitaus geringer als zur Erzielung eines scheinbaren Wertes

[1]) ABEL, SCHMIDT und RÖMER, Z. physik. Chem. (A) **148** (1930) 337.

[2]) Genauer: der Unterschied der freien Energie von aktiviertem und Grundzustand, wenn man sich durch Einführung einer fiktiven Reaktionshemmung den Übergang in das Reaktionsprodukt verhindert denkt, und sich zugleich den aktivierten und Grundzustand im Mischungsverhältnis 1:1 befindlich denkt.

von 10^{26} für C nötig wäre. Wenn S eine abnorme Größe besitzen soll, so müssen ganz besondere Umstände vorliegen, die STEARN und EYRING[1]) an einem hier interessierenden Fall erörtert haben. Die Autoren behandeln das Problem, daß die Denaturierung von Hämoglobin und Eialbumin mit leicht meßbarer Geschwindigkeit verläuft, obwohl sich aus dem Temperaturkoeffizienten eine Aktivierungsenergie von 60 bzw. 140 kcal berechnet, so daß die scheinbare Aktionskonstante gleich 10^{35} bzw. 10^{81} wird. Die freie Aktivierungsenergie ergibt sich mit $C = 10^{13}$ in beiden Fällen zu etwa 25 kcal, die Aktivierungsentropie in cal also zu

$$\frac{(60-25)\cdot 1000}{336} = 104 \text{ bzw. } \frac{(140-25)\cdot 1000}{346} = 332$$

(336 und 346 sind die absoluten Meßtemperaturen). Hierfür geben STEARN und EYRING folgende Deutung:

In den Eiweißmolekülen bestehe zwischen den Carboxyl- und NH_2-Gruppen eine Hydroxylbindung oder, wie man auch sagt, eine lange Wasserstoffbindung mit einer Energie von 5 kcal[2]), die die freie Rotation dieser Gruppen verhindere. Der aktivierte Zustand, der entstehen muß, damit die Reaktion abläuft, soll nun darin bestehen, daß einmal $60:5 = 12$ und einmal $140:5 = 28$ dieser Bindungen gelöst werden (60 und 140 sind die Aktivierungsenergien) und so die doppelte Anzahl von Gruppen frei rotieren kann. Diese Bindungen müssen so miteinander gekuppelt sein, daß sie sich entweder gar nicht oder alle auf einmal lösen. Die Entropiezunahme durch die unbehinderte Rotation einer Carboxyl- und Aminogruppe läßt sich etwa zu 7 bzw. 4, zusammen zu 11 cal berechnen, für 12 bzw. 28 Bindungen erhält man also eine Aktivierungsentropie von 132 bzw. 308 cal. Die Übereinstimmung mit den oben unabhängig berechneten Aktivierungsentropien ist gut.

STEARN und EYRING setzen voraus, daß die gesamte Aktivierungsentropie die Summe der Aktivierungsentropien der Einzelbindungen ist. Dann muß gefordert werden, daß für den Aktivierungsakt die Verteilung der freien Aktivierungsenergie auf die Einzelgruppen eine ganz bestimmte ist, etwa derart, daß Reaktion erfolgt, wenn in einem Zeitraum von $\sim 10^{-13}$ Sekunden die Energie jeder der 12 bzw.

[1]) STEARN, A. E. und EYRING, H., J. chem. Physics **5** (1937) 113. [2]) Siehe dazu WRINCH, D. M., Nature **138** (1936) 241. FRANK, F. C., Nature **138** (1936) 242. WRINCH, D. M. und LLOYD, D. J., Nature **138** (1936) 758 und WRINCH, D. M., Proc. Roy. Soc. London (A) **160** (1937) 59.

28 Gruppen um $^1/_{12}$ bzw. $^1/_{28}$ der ganzen freien Aktivierungsenergie über dem Durchschnittswert liegt.

Wenden wir dieses Verfahren von STEARN und EYRING — ohne damit zu der Frage Stellung zu nehmen, ob die speziellen Voraussetzungen der Autoren im Falle der Eiweißdenaturierung der Wirklichkeit entsprechen — auf die BLACKMANsche Reaktion an, so können wir in der Aktivierungsenergie von etwa 32 kcal leicht fünf Hydroxylbindungsenergien unterbringen. Bei einer Energie von 5 kcal pro Bindung würden 25 kcal der Aktivierungsenergie auf die Lösung der fünf Bindungen entfallen und die restlichen 7 kcal einem anderen Vorgang zuzuordnen sein. Diese Rechnung erhält eine anschauliche Unterlage, wenn man annimmt, daß durch vier Lichtquanten nicht Formaldehyd freigemacht wird — der ja auch niemals gefunden wurde —, sondern daß in relativ schneller Reaktion eine Gruppe der gleichen Oxydationsstufe erzeugt wird, die durch Hydroxylbindung von einer geeigneten Gruppe, soweit bekannt also von $C=O$, $C-OH$, $C=NH$ oder $C-NH_2$, festgehalten wird. Erst wenn sechs Formaldehydgruppen entstanden sind und sich zu Glucose vereinigt haben, findet die eigentliche langsame BLACKMAN-Reaktion statt, in der diese Bindungen gleichzeitig gelöst werden müssen und so der „STEARN- und EYRING-Effekt" eintreten kann. Dabei wird die eine Carbonylgruppe des Zuckers auf andere Art gebunden sein und zur Ablösung die obigen 7 kcal Aktivierungsenergie erfordern. Wir können den Vorgang mit den Worten von O. WARBURG aus dem Jahre 1926 beschreiben[1]): „Ist die Reduktionsstufe der Glucose erreicht, so löst sich das Endprodukt von der Oberfläche ab und wird durch ein neues Kohlensäuremolekül ersetzt."

Wir wollen annehmen, daß drei OH-Gruppen des Zuckers an rotationsfähige Gruppen, $C-OH$ oder $C=NH$, gebunden sind, und zwei an nicht rotationsfähige, $C=O$ oder dreifach gebundenes N (siehe weiter unten). (Auf die Einzelheiten kommt es an sich natürlich nicht an, doch sind wir bestrebt, als Beispiel eine der Möglichkeiten wirklich durchzuführen.) Die Lösung jeder rotationsfähigen Gruppe bewirkt, wie sich unter Zugrundelegung der von STEARN und EYRING angegebenen Zahlen ergibt, bei 5° C eine Entropiezunahme von etwa 7·0 cal. Die gesamte Entropiezunahme ist dann gleich

[1]) WARBURG, O., Über die katalytische Wirkung der lebenden Substanz. Berlin 1928. S. 483.

$8 \cdot 7 = 56$ cal. Schreiben wir der Aktivierungsenergie A den Wert 32 kcal zu, so erhalten wir bei 5° C für die freie Energie F

$$32 - \frac{56 \cdot 278}{1000} = 32 - 15{\cdot}6 = 16{\cdot}4 \text{ kcal.}$$

Mit dem Normalwert für die Aktionskonstante bei 5° C $= kT/h$[1]) $= 10^{12{\cdot}78}$ folgt so aus Gleichung (37) für die Geschwindigkeitskonstante k der Wert 0·73 entsprechend $T = 1{\cdot}4$ sec, also die richtige Größenordnung (siehe weiter unten).

Nach dieser Auffassung ist die Assimilation ein 24-Quantenprozeß, dem *eine* geschwindigkeitsbestimmende Dunkelreaktion folgt. Wir müssen nun untersuchen, ob das mit den übrigen Tatsachen der Assimilation verträglich ist.

b) Erstes spezielles Modell.

Unser Modell schließt die Vorstellung ein, daß bereits durch vier Lichtquanten, in Verbindung mit der Bildung einer Gruppe von der Oxydationsstufe des CH_2O, ein Molekül O_2 freigemacht wird. Die Bildung eines ganzen Zuckermoleküls kann auf zweierlei Art erfolgen: Entweder sind, so wie O. Warburg es sich vorgestellt hat, sechs Reduktionsorte nebeneinander angeordnet; die unabhängig voneinander entstehenden CH_2O-Moleküle schließen sich zu Zucker zusammen, der sich als Ganzes in der Blackman-Reaktion ablöst. Oder an einem einzigen Reduktionsort entstehen die CH_2O-Gruppen; das werdende Zuckermolekül wird auf andere bindungsfähige Gruppen abgedrängt; nach Entstehung der sechsten Gruppe läßt sich infolge der Struktur der Umgebung des Reduktionsortes der Zucker nicht mehr leicht beiseiteschieben. Vielmehr muß er sich nun als Ganzes ablösen, damit die Assimilation weitergehen kann.

Nach der ersten Vorstellung können wir den Moment der Ablösung eines Zuckermoleküls als Zeitnullpunkt für den Beginn von sechs simultanen vierstufigen Photoreaktionen benutzen. Wenn nun der mittlere Quantenabstand τ Sekunden beträgt, dann hat sich im Mittel nach 4τ Sekunde eine CH_2O-Gruppe gebildet. Die eigentliche Blackman-Periode stellt nun den mittleren Zeitaufwand dar, der von der Entstehung des Zuckers $C_6H_{12}O_6$ bis zu seiner Ablösung erforderlich ist. Zwischen der Bildung der ersten CH_2O-Gruppe durch das vierte Lichtquant und dem Entstehungsmoment des Zuckers liegt nun eine Zeitlücke. Während dieser muß die erstentstandene CH_2O-Gruppe warten, bis sich die sechste gebildet hat. Für den Beginn der eigent-

[1]) k bedeutet hier und nur hier die Boltzmann-Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum.

lichen BLACKMAN-Reaktion ist die langsamste der sechs simultanen Photoreaktionen bestimmend. Diese Wartezeit ist unabhängig von der BLACKMAN-Periode T ein durch die Wahrscheinlichkeitsgesetze gegebenes konstantes Vielfaches des mittleren Quantenabstandes τ. Ihr Absolutwert ist also bei niederer Intensität am größten. Ein Bruchteil aller Reduktionsorte, der durch das Verhältnis dieser Wartezeit zu dem mittleren Quantenabstand gegeben ist, ist im stationären Zustand auch bei kleinster Lichtintensität mit photoinaktiven CH_2O-Gruppen besetzt. Infolgedessen muß ein Teil der absorbierten Quanten unwirksam sein und ist eine theoretische Quantenausbeute nicht möglich.

Quantitativ liegen die Verhältnisse folgendermaßen: Würden die sechs simultanen Photoreaktionen einstufig sein, so wäre die Wahrscheinlichkeit, daß nach der Zeit τ eine Photoreaktion stattgefunden hat, gleich $1-e^{-1}=0{\cdot}632$. Wir fragen: nach welcher Zeit t' besteht eine ebenso große Wahrscheinlichkeit dafür, daß alle sechs Photoreaktionen stattgefunden haben! Die Antwort erhält man durch die Gleichung:

$$1-e^{-1}=(1-e^{-t'/\tau})^6. \tag{40}$$

Sie gibt $t'=2{\cdot}61\,\tau$.

Beziehen wir diese Rechnung auf den letzten der vier Photoakte, die zur Bildung einer CH_2O-Gruppe notwendig sind, so besagt das Ergebnis etwa, daß das dritte Photoprodukt X_3 im Mittel τ Sekunden nach seiner Entstehung durch Empfang eines Lichtquants in eine CH_2O-Gruppe $(+O_2)$ umgewandelt wird, die im Mittel sich nach $1{\cdot}61\,\tau$ Sekunden mit ihresgleichen zu Zucker zusammenschließt. In diesem Sinne gilt für die stationäre Assimilationsgeschwindigkeit statt der Gleichung (1) der Abhandlung I:

$$\frac{x_0}{\tau}=\frac{x_1}{\tau}=\frac{x_2}{\tau}=\frac{x_3}{\tau}=\frac{x_4}{T}$$

nunmehr die Gleichung:

$$\frac{x_0}{\tau}=\frac{x_1}{\tau}=\frac{x_2}{\tau}=\frac{x_3}{\tau}=\frac{x_4}{1{\cdot}61\,\tau}=\frac{(x_4)_6}{T}. \tag{41}$$

Die x-Werte sind die Anzahl der mit den betreffenden Produkten besetzten Reduktionsorte. Daraus ergibt sich für die Geschwindigkeit der O_2-Entwicklung anstatt Gleichung (32) die Beziehung:

$$v=\frac{n}{5{\cdot}61\,\tau+T}.$$

Die strenge Lösung verdanke ich Herrn M. DELBRÜCK. Sie lautet für die sechs 1-Quantenprozesse:

$$t'=\tau\int\limits_{t=0}^{t=\infty}\frac{t}{\tau}\,d\,[1-e^{-t/\tau}]^6$$

und für die sechs 4-Quantenprozesse:

$$t' = \tau \int_{t=0}^{t=\infty} \frac{t}{\tau}\, d\left[1 - e^{-t/\tau}\left(1 + \frac{t}{\tau} + \frac{1}{2}\left(\frac{t}{\tau}\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{t}{\tau}\right)^3\right)\right]^6. \tag{42}$$

Danach ist t' die mittlere Zeit, in der jeder von sechs Reduktionsorten ein bzw. vier Quanten erhält. (Die in den eckigen Klammern stehenden Ausdrücke geben die Wahrscheinlichkeit an, daß bei einer mittleren Zahl von t/τ Quanten pro Molekül dieses von mindestens einem bzw. mindestens vier Quanten getroffen wird. Sie sind in Abhandlung I, S. 109, Anm. 2 tabelliert.) Die erste Gleichung gibt $t' = 2{\cdot}45\,\tau$ statt des obigen Näherungswertes 2·61, die letzte, für den vorliegenden Fall zutreffende Gleichung gibt durch graphische Auswertung für den Gesamtvorgang $t' = 6{\cdot}70\,\tau$ statt des Näherungswertes $t' = 5{\cdot}61\,\tau$. Für die O_2-Entwicklung pro Sekunde folgt so:

$$v = \frac{n}{6{\cdot}70\,\tau + T}. \tag{43}$$

Für sehr kleine Lichtintensität gilt statt $v = n/4\,\tau$ nun:

$$v = \frac{n}{6{\cdot}70\,\tau}. \tag{44}$$

Danach würden im günstigsten Falle 6·70 Quanten zur Reduzierung eines CO_2-Moleküls gebraucht, während WARBURG und NEGELEIN 3·8 bis 5·1 Quanten fanden.

c) Zweites spezielles Modell.

Somit entspricht dieses Modell nicht der Erfahrung, und wir wenden uns dem zweiten zu, demzufolge das ganze Zuckermolekül an einem einzigen Reduktionsort gebildet wird.

Eine Folge von fünf hydroxylbindenden Nachbargruppen ist wohl nur auf einem Eiweißmolekül möglich. Auf einem solchen müßte der Reduktionsort liegen. Nach den heutigen Anschauungen bestehen verschiedene Möglichkeiten dafür, daß fünf solcher Eiweißgruppen nahe genug beieinander liegen, um eine Glucosekette zu binden. Wir berichten über sie, nur um zu zeigen, daß unsere Theorie anscheinend nichts Unbilliges von einem Eiweißmolekül fordert.

Nach HUGGINS[1]) ist im Eiweißmolekül eine durchgehende lineare Kette vom Typus

$$\cdot\cdot H-N-C=O\cdot\cdot H-N-C=O\cdot\cdot H-N-C=O\cdot\cdot$$

[1]) HUGGINS, M. L., Nature **139** (1937) 550.

wahrscheinlich, die durch „kurze Wasserstoffbindungen" zusammengehalten wird. Noch geeigneter für unser Modell ist die Vorstellung von Wrinch (loc. cit.), daß die dem Wasser zugekehrte Eiweißfläche ein ebenes, aus Sechsringen aufgebautes Gebilde ist, dessen sämtliche Seitenketten ins Innere des Eiweißkörpers zeigen. Ein Teil der Sechsringe besitzt 3 OH-Gruppen und 3 N-Atome, und bei der Hälfte dieser stehen die 3 OH-Gruppen nach außen. Eine solche Gruppe hat das Formelbild (1):

(1) $-C-COH$, N, HOC, $N-C-$, HOC, N (Sechsring mit Seitenketten C)

(2) $NH \cdots O=C$, $C=O \cdots HN$, $HN \cdots O=C$ (Sechsring mit Seitenketten C)

Das N-Atom ist wegen der Möglichkeit der Umlagerung in die Form (2) in einem besonderen, vermutlich zur Hydroxylbindung befähigten Zustande. Wenn eine dieser Gruppen (eine N-Gruppe) den Reduktionsort darstellte, so wäre es verständlich, daß die 6 Gruppen eines Zuckermoleküls sich leicht über einen solchen Ring verteilen und dann die weitere Verlängerung der Zuckerkette nicht möglich ist und die sechste Gruppe des Zuckers den Reduktionsort blockiert, bis der Zucker abgelöst ist. Die Gruppen des Sechsringes sind an sich hydratisiert zu denken; durch die Entstehung am Ring selbst müßten die Zuckergruppen die H_2O-Moleküle zunächst verdrängen.

Bei diesem Modell liegt dann nach je vier Quanten eine „Mikro-Blackman-Periode", in der sich O_2 und eine CH_2O-Gruppe vom Reduktionsort lösen und CO_2 angelagert wird. Nach 24 Quanten ist eine längere Zeit für die Zuckerablösung notwendig. Auch die Mikro-Blackman-Perioden sind nach Abhandlung I, S. 114 und 115 länger als die Funkendauer bei Emerson und Arnold; dann wird nach wie vor pro Blitz maximal ein O_2-Molekül entwickelt, die Größe der Assimilationseinheit Z behält daher nach Gleichung (34a) [siehe auch Gleichung (11) und (11a), Abhandlung I] ihren Wert 2500. Die maximale Assimilation im Dauerlicht pro Sekunde wird aber nunmehr abweichend von Gleichung (33a) gleich:

$$\frac{v_{\max}}{\nu} = \frac{6}{ZT}, \tag{45}$$

da die Periode T für ein ganzes Zuckermolekül und somit sechs O_2-Moleküle gilt. Aus dem experimentellen Befunde $v_{\max}/\nu = 1/30$ folgt nunmehr $ZT = 6 \cdot 30 = 180$; entsprechend versechsfachen sich alle ZT-Werte der Tabelle 1 in Abhandlung I. Mit $Z = 2500$ ergibt sich

$T = 6 \cdot 0{\cdot}012 = 0{\cdot}072$ sec bei 25°, also die sechsfache BLACKMAN-Periode. Bei 5° C würde T anstatt $\sim 0{\cdot}1$ sec gleich $\sim 0{\cdot}6$ sec werden. Das stimmt hinreichend mit dem Wert 1·4 sec überein, den wir auf S. 178 berechnet haben. Für die Assimilationsgeschwindigkeit haben wir statt Gleichung (32):

$$v = \frac{n}{4\,t + T/6}, \tag{46}$$

und für die Halbwertsintensität statt Gleichung (35):

$$\frac{N_{(1/2)}}{\nu} = \frac{24}{z\,T}. \tag{47}$$

Demnach versechsfachen sich auch die zT-Werte der Tabelle 1 in Abhandlung I. Die Zahlen für z bleiben unverändert, da ja T sechsmal größer als früher ist. In den Funkenversuchen mit Verkürzung des Funkenabstandes t schließlich zeigt sich die große BLACKMAN-Periode nur an jedem sechsten Reduktionsort. Somit erhält das letzte „BLACKMAN-Glied" im Nenner der Gleichung (11) und (12) in Abhandlung I den Faktor 1/6. Bei Sättigungsintensität ist das Verhältnis der pro Funke entwickelten O_2-Menge beim Funkenabstand t zur Menge bei unendlich großem Funkenabstand nicht durch die Gleichung (13) der Abhandlung I, $\Delta/\Delta_{\max} = 1 - e^{-t/T}$, sondern analog Gleichung (18c) der Abhandlung I durch die Gleichung

$$\frac{\Delta}{\Delta_{\max}} = \frac{1 - e^{-t/T}}{1 - {}^5/_6\, e^{-t/T}} \tag{48}$$

gegeben. Danach ist bei Sättigungsintensität die Assimilation pro Funke auf die Hälfte herabgesetzt, wenn der Funkenabstand auf nahezu 1/7 der BLACKMAN-Periode verkürzt wird. Somit sind die kleinen Werte, die EMERSON und ARNOLD auf diese Weise für die scheinbare BLACKMAN-Periode erhalten haben, mit dem hier angenommenen sechsmal höheren Wert der wahren BLACKMAN-Periode in Übereinstimmung. Im Gebiet relativ großer Funkenabstände ist die Form der Kurve, die die Assimilation in Abhängigkeit vom Funkenabstand wiedergibt, in beiden Fällen merklich verschieden.

Nach WARBURG ist der Temperaturkoeffizient der Assimilation in intensivem Dauerlicht bei kleiner CO_2-Konzentration und tiefer Temperatur ebenso groß wie bei hoher. Da wir als die stark temperaturabhängige BLACKMAN-Reaktion mit der Periode T_2 die Ablösung des Zuckermoleküls ansehen, muß angenommen werden, daß CO_2 bei dieser Reaktion beteiligt ist. Wir können somit das Reaktionsschema von S. 171 grundsätzlich beibehalten, wenn wir es auf die

nach dem 24. Photoakt stattfindenden Vorgänge beziehen. Es muß sich dann, nachdem in einer bimolekularen Reaktion das sechste O_2-Molekül abgegeben wurde, CO_2 in einem Vorgleichgewicht an den noch mit der sechsten Gruppe des Zuckers belegten Reduktionsort anlagern und dann in einer einheitlichen Reaktion das Zuckermolekül verdrängen und sich mit dem Reduktionsort verbinden. Wir hatten die Gesamtaktivierungsenergie der Glucoseablösung zu 32 kcal angesetzt und auf die fünf Hydroxylbindungen 25 kcal gerechnet. Demnach entfällt eine Aktivierungsenergie von $32-25=7$ kcal auf die Verdrängung der sechsten Gruppe durch CO_2. Der Aufwand an freier Energie zur Lösung der fünf Wasserstoffbindungen betrüge nach S. 178 etwa $25-15{\cdot}6=9{\cdot}4$ kcal, während für die Verdrängung der sechsten Gruppe durch CO_2 die freie und gesamte Aktivierungsenergie nahezu gleich sein sollen. Man wird zur Vermeidung von Komplikationen annehmen, daß ohne die Mitwirkung des CO_2 die Aktivierungsarbeit zur Abtrennung der sechsten Gruppe um einige Kilogrammcalorien größer ist, so daß die Ablösung ohne CO_2 mindestens tausendmal langsamer stattfände.

Mit der an die Aktivierung sich anschließenden Hydratisierung des Zuckers und dem Übergang in eine Lösung, in der er sogleich weiterverarbeitet wird, möge eine Abnahme der freien Energie verbunden sein, die eine Rückreaktion ausschließt. Den ganzen 24-Quantenprozeß fassen wir so auf, daß das Produkt des 4., 8. usw. bis 20. Quants leicht unter O_2-Abgabe vom Reduktionsort abgleitet, sich darauf schnell ein CO_2-Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten K' ausbildet, worauf die Photoreaktionen weitergehen können. Nach dem 24. Quant muß, da das Abgleiten des Produktes vom Reduktionsort nicht möglich ist, O_2 durch die genannte bimolekulare Reaktion entwickelt werden, worauf sich CO_2 entsprechend einer Gleichgewichtskonstanten K anlagert, durch die beschriebene Verdrängungsreaktion Zucker frei wird, und sich nun wie oben das durch die Konstante K' gekennzeichnete Gleichgewicht einstellt. Die Gleichung für die O_2-Entwicklung pro Sekunde lautet dann:

$$v=\frac{n}{4\iota+\frac{K'\iota}{c}+\frac{T_1+T_2+T_2K/c}{6}}. \tag{48a}$$

Wir könnten den 24-Quantenprozeß auch so auffassen, daß bei jedem der sechs O_2-Entwicklungsprozesse die gleiche bimolekulare

Reaktion mit dem Enzym zu erfolgen hat, während sonst alles bleibt wie vorher. Dann lautet die Gleichung:

$$v = \frac{n}{4\,t + \frac{K' t}{c} + T_1 + \frac{T_2 + T_2 K/c}{6}}. \tag{48b}$$

Es ändert sich also nur das eine, daß die absolute Reaktionsgeschwindigkeit der O_2-Entwicklung die sechsfache der bisher angenommenen ist. Unseres Erachtens ist die erstere Auffassung die einfachere; sie ist zugleich, wie wir noch sehen werden, vom energetischen Standpunkt vorzuziehen.

Die Versuche über Verlängerung der Funkendauer bei sehr hoher konstant bleibender Intensität (siehe Abhandlung I, S. 119 und 120) müßte nach der „Glucosetheorie" in der hier dargestellten Form notwendig positiv ausfallen. Mit kurzen Funken wird nach S. 181 pro Reduktionsort und Funke maximal 1 Sauerstoffmolekül gebildet. Nach der der Gleichung (48a) zugrunde liegenden Vorstellung muß bei Funkenverlängerung die maximale Assimilation auf 6 Sauerstoffmoleküle pro Reduktionsort und Funke steigen, um dann ziemlich konstant zu bleiben, bis die „Funkendauer" der Länge der auf den 24. Photoakt folgenden Haupt-BLACKMAN-Periode nahegekommen ist. Gleichzeitig mit dem Anstieg der Assimilation pro Funke bei großem Funkenabstand auf das Sechsfache nimmt der kritische Funkenabstand, oberhalb dessen man sich in diesen Versuchen befinden muß, entsprechend Abhandlung I, S. 119 um etwa das Sechsfache zu, da Gleichung (48) in die zum Vergleich auf S. 182 angegebene Gleichung (13) Abhandlung I übergeht. Nach der in Gleichung (48b) ausgedrückten Vorstellung dürfte sich ein solcher Effekt erst später zeigen, müßte aber doch, besonders bei tiefer Temperatur, wo T_2 überwiegt, deutlich erkennbar sein. (Setzen wir den 1-1-1-1-Quantenfall [Abhandlung I, Gleichung (18)] voraus, so könnte die Assimilation pro Funke sogar durch Funkenverlängerung um das 24fache steigen, um anschließend vorübergehend konstant oder fast konstant zu werden.)

Die unmittelbare Produktion von Zucker durch den Assimilationsapparat ist gegenüber der von Formaldehyd energetisch begünstigt: Formaldehyd erfordert eine Zufuhr an Gesamtenergie von 135 (gasförmig) bzw. 130·5 (gelöst) kcal und eine Zufuhr an freier Energie von 125 (gasförmig, 1 Atm.) bzw. 120 (gelöst, 1 norm.) kcal. Glucose in wässeriger Lösung braucht 112·5 kcal Energieaufwand und 114·8 kcal

Aufwand an freier Energie für eine 1 norm. Lösung. Die Energie von einem Molquant der Wellenlänge 6700 Å beträgt 43 kcal[1]), also sind 172 kcal Lichtenergie zur Verfügung. Davon können somit etwa 57 kcal zur Überwindung energetischer Widerstände und Vermeidung von Rückreaktionen verbraucht werden[2]).

Die freie Energie der gebundenen Kohlensäure ist nach unserer Theorie, bei der diese sich praktisch im Gleichgewicht mit der gelösten befindet, wie gesagt gleich der der gasförmigen oder gelösten Kohlensäure (in einer früheren Abhandlung[3]) wurde hier die Bindungsenergie berücksichtigt). Bei der Abgabe von O_2 ist eine Abnahme der freien Energie von 6 kcal mit und ohne Beteiligung eines Enzyms zur Verhinderung einer Rückreaktion des individuellen Reaktionspartners ausreichend. Beim Übergang des Zuckers in die Lösung mag die Abnahme ebenso groß sein. Auf 1 CO_2-Molekül entfällt dann nur $^1/_6$ dieses Betrages, so daß der zusätzliche Energieaufwand $6+1=7$ kcal beträgt und die restlichen 50 kcal zur Verfügung stehen, um die Rückreaktionen der Photoakte zu verhindern. Wenn nun bei den fünf ersten Malen nach dem vierten Lichtquant die Reaktion der Abstoßung von O_2 und des Überganges der CH_2O-Gruppe auf eine Eiweißgruppe sich einheitlich in etwa 10^{-10} sec vollzieht, so brauchen nur noch die drei ersten Photoprodukte und das 24., also pro CO_2 $3+1/6$ eine lange Lebensdauer zu besitzen. Die Energie jedes dieser Zustände darf also um $50/3{\cdot}17=15{\cdot}8$ kcal, sagen wir 15, unter der Energie von 43 kcal des primären Anregungszustandes liegen. Das bedeutet nach der Überschlagsrechnung in Abhandlung II (Tabelle 4), daß der Zeitabstand zweier an einen Reduktionsort gelangenden Lichtquanten unter normalen Umständen 0·9 bis 90 sec betragen darf, ohne daß infolge einer Rückreaktion der Photoprodukte die Quantenausbeute unter 96% sinken muß. Da die Zahlen einerseits in Wirklichkeit etwas günstiger liegen können und es andererseits keine Versuche darüber gibt, ob bei Quantenabständen von 90 Sekunden die Ausbeute überhaupt noch gut ist, besagt das Resultat, daß für die Energiewerte der Photozustände ein Spielraum von einigen Kilogrammcalorien zulässig erscheint. Damit scheinen die grundsätzlichen energetischen Schwierigkeiten, die sich nach GAFFRON und WOHL (loc. cit.) einem Assimilationsschema entgegenstellen, beseitigt zu sein.

[1]) FRANCK, J. und HERZFELD, K. F., J. chem. Physics **5** (1937) 237. [2]) Siehe Abhandlung II, Kapitel I. [3]) WOHL, K., Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 152.

Zur Theorie der Assimilation.

IV. Zum Mechanismus der Assimilationseinheit[1]).

Von

Kurt Wohl.

(Eingegangen am 1. 7. 37.)

Eine Darstellung der Ergebnisse dieser Abhandlung ist in der folgenden Abhandlung V enthalten. Kapitelüberschriften: Ia. Die optische Wirkungseinheit. Ib. Kinetische Ansätze. II. Ein kinetisches Modell der Assimilationseinheit. a) Stationäre Beleuchtung. b) Intermittierende Beleuchtung. 1. Photoperiode klein gegen die Dunkelperiode. 2. Photoperiode groß gegen die Dunkelperiode. c) Prüfung der Frage, ob die in Funkenversuchen beobachtete Reaktionsperiode eine Photoperiode ist. 1. Temperaturunabhängige Assimilationseinheit. 2. Temperaturabhängige Assimilationseinheit.

I. Bisher diskutierte Möglichkeiten.

Wir halten, wie in den vorangegangenen Abhandlungen I und II auseinandergesetzt, die Theorie, nach der bei der Assimilation eine sehr große Zahl von Chlorophyllmolekülen und ein CO_2-Molekül energetisch zusammenwirken, von den bisher aufgestellten für die allein mögliche. Gaffron und Wohl[2]) nahmen an, daß „die Kohlensäure an einen festen Ort gebunden und dort reduziert wird, während die Energie der an beliebiger Stelle innerhalb der Assimilationseinheit absorbierten Quanten sehr rasch durch diese fluktuiert, bis sie vom Reduktionsort abgefangen wird". Sie haben dabei darauf hingewiesen, daß der Aufbau einer „optischen Wirkungseinheit" nicht die einzige denkbare Art eines solchen Zusammenwirkens sei; sie zogen diese aber vor, weil der andere Weg, die kinetische Energieübertragung, „bei genauerer Betrachtung sehr große Schwierigkeiten" bot.

a) Die optische Wirkungseinheit.

Daß „sich Schwierigkeiten bieten", läßt sich natürlich auch von der optischen Assimilationseinheit sagen. Franck und Herzfeld[3]) bringen in ihrer Abhandlung über die „Kettentheorie der Assimila-

[1]) Siehe die vorhergehenden Abhandlungen „Die Theorie der Assimilationseinheit" (Abhandlung I), „Die Assimilationstheorie von Franck und Herzfeld" (Abhandlung II) und „Über die Dunkelreaktionen der Assimilation" (Abhandlung III), sämtlich in diesem Bande. [2]) Gaffron, H. und Wohl, K., Naturwiss. **24** (1936) 81. [3]) Franck, J. und Herzfeld, K. F., J. chem. Physics **5** (1937) 237.

tion" nur ein Argument, das sie aber für durchschlagend halten, gegen die Theorie der Assimilationseinheit vor, daß nämlich bei dem optischen Modell die Lichtquanten viele Übergänge von einem zum anderen Chlorophyllmolekül nicht verlustlos überstehen können. GAFFRON und WOHL haben betont, daß — eben zur Vermeidung dieser Gefahr — eine „ganz besondere Struktur" der Assimilationseinheit angenommen werden muß. Herr M. DELBRÜCK hat gefunden, daß die Struktur einer „Geldrolle", indem die flachen Chlorophyllmoleküle so aufeinander gepackt sind, daß die Orte der Lichtabsorption sich unmittelbar berühren und nahe auf einer Geraden liegen, geeignet ist, besondere Übergangsverluste zu vermeiden.

Nimmt man an, daß der Chlorophyllkristall — in dem allerdings Chlorophyll ohne den Phytolrest vorliegt — ebenso aufgebaut ist wie die erwähnte „Geldrolle", so wäre folgendes Experiment von Interesse: Man versucht ein Chlorophyllkristallplättchen herzustellen, in dem die Chlorophyllmoleküle senkrecht zur Oberfläche übereinander geschichtet sind und mit ihren Flächen parallel zur Oberfläche liegen. Die Dicke des Plättchens beträgt zweckmäßig 1000 bis 1500 Molekülschichten, obwohl auch angenommen werden könnte, daß im Kristall eine bestimmte Grenze für die Größe der optischen Wirkungseinheit nicht vorhanden ist, so daß die Dicke auch größer sein dürfte. Man bestrahlt das Plättchen von der einen Seite mit parallelem hellrotem Licht und prüft das Intensitätsverhältnis der Fluorescenzstrahlung auf beiden Seiten des Plättchens. Nach A. STERN und Mitarbeitern[1]) fluorescieren viele Porphyrine, besonders *Mg*-Salze, und anscheinend auch Chlorophyll, im festen Zustande sehr gut. Die Lichtintensität ist nach Durchgang durch 1000 Molekülschichten auf etwa 5% gesunken (Absorptionskoeffizient nach H. KOHN[2]) gleich $2{\cdot}7 \cdot 10^{-16}$ cm²/Molekül, Querschnitt des Chlorophyllmoleküls 900 Å[2]). Ohne Wirkungseinheit müßte also die Fluorescenz an der Rückseite schwächer als an der Vorderseite sein; wenn die Wirkungseinheit die absorbierte Energie aber zur Rückseite des Plättchens hinleitet, müßte die Fluorescenz auf beiden Seiten gleich sein. Statt der Fluorescenz könnte auch eine durch Chlorophyll sensibilisierbare chemische Reaktion beobachtet werden. Übrigens ist es im Hinblick auf den Einwand von FRANCK und HERZFELD gegen die optische Wirkungseinheit interessant, daß es nach A. STERN und H. MOLVIG[3]) porphyrinähnliche Körper gibt, die nur im festen Zustande fluorescieren.

Nach WRINCH[4]) stellt eine Eiweißschicht ein ebenes Netzwerk dar, dessen Maschen durch Sechsringe gebildet sind und das mit geometrischer Regelmäßigkeit Lücken freiläßt, die je nach dem „Strickmuster" verschieden und zum Teil

[1]) STERN, A. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 38; **176** (1936) 209. STERN, A. und DEZELIC, M., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 347. STERN, A., WENDERLEIN, H. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40 und STERN, A. und WENDERLEIN, H., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 165. [2]) KOHN, H., Nature **137** (1936) 706. [3]) STERN, A. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 220. [4]) WRINCH, D. M., Proc. Roy. Soc. London (A) **160** (1937) 59.

sehr groß sind. Die Seitenketten stehen aus der Ebene heraus. Eine stärkere Eiweißschicht oder ein Eiweißkristall soll aus solchen spiegelbildlich übereinanderliegenden ebenen Mustern bestehen, derart, daß die Lücken des ebenen Netzwerkes Röhren bilden, die für die Permeabilität der Eiweißkörper verantwortlich gemacht werden. In der Abhandlung III wurden Gründe dafür beigebracht, daß der Reduktionsort durch ein System von 5 bis 6 Eiweißgruppen gebildet wird. Es ist danach naheliegend, als Platz für den Chlorophyllkörper eine solche Röhre zu vermuten. (Hier, wie auch sonst, bringen wir eine konkrete Vorstellung, nicht weil wir sie für sicher halten, sondern um zu zeigen, daß die Durchführung unserer Auffassung nicht zu Naturwidrigkeiten führt.)

b) Kinetische Ansätze.

Der von GAFFRON und WOHL in Betracht gezogene und abgelehnte andere Mechanismus, „daß die Kohlensäure und ihre photochemischen Umwandlungsprodukte vom Chlorophyll- zu Chlorophyllmolekül diffundieren, um die Quanten zu sammeln", ist in der Tat nicht durchführbar, sofern man dem primären Anregungszustand des Chlorophylls eine Lebensdauer von etwa 10^{-8} Sekunden zuschreibt. Es müßte dann nämlich, damit die bei niederer Lichtintensität beobachtete gute Quantenausbeute möglich wird, ein Chlorophyllmolekül (Index 1) etwa 10^{10} Zusammenstöße pro Sekunde mit CO_2 oder seinen Folgeprodukten (Index 2) erleiden. Nimmt man nun entsprechend Gleichung (30) der Abhandlung II an, daß die Chlorophyllmoleküle auf einer Oberfläche liegen und die CO_2-Moleküle in einer gewissen Konzentration adsorbiert sind und sich auf der Oberfläche frei bewegen, so läßt sich ein oberer Grenzwert der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k für die Reaktion Chlorophyll$'$ + $CO_2 \rightarrow$ Chlorophyll + CO_2' angeben ($-da/dt = kab$; a = Chlorophyll$'$, $b = CO_2$ in Molekülen/cm²). Ähnlich Tabelle 10 der Abhandlung II nehmen wir folgende Zahlenwerte an: Molekulargewichte $M_1 = 892$, $M_2 = 44$; Durchmesser $d_1 = 25$, $d_2 = 3$ Å; sterische Faktoren $\alpha_1 = 1/10$[1]), $\alpha_2 = 1$; Verminderungsfaktor für die Stoßausbeute durch das Medium des Wassers $\beta = 10^{-3}$. So ergibt sich für die Stoßkonstante $k = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$. Folglich wäre eine CO_2-Konzentration von $10^{10}/2{\cdot}4 \cdot 10^{-7} = 4 \cdot 10^{16}$ Molekülen/cm² erforderlich, um eine gute Quantenausbeute zu geben, also mehr, als überhaupt auf 1 cm² Platz hat. Nimmt man an, daß das auf einer Fläche adsorbierte Chlorophyll mit CO_2 aus der über der Fläche befindlichen räumlichen Lösung reagiert, so ist die Stoßformel für den dreidimensionalen Fall anzuwenden:

$$-\frac{da}{dt} = \sqrt{\pi}\,\frac{3}{2}\,\beta\,\alpha_1\alpha_2\left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2\sqrt{\frac{M_1+M_2}{M_1\cdot M_2}}\,\sqrt{RT}\,a\,b. \qquad (49)^{2)}$$

Hier bedeutet b Moleküle/cm³. Wir setzen $\beta = 10^{-3}$, $M_1 = \infty$, $d_1 = 8$ Å[1]), $\alpha_1 = 1/2$, $M_2 = 44$, $\alpha_2 = 1$ und erhalten für die Stoßkonstante $1{\cdot}37 \cdot 10^{-13}$, also für die notwendige CO_2-Konzentration $10^{10}/1{\cdot}37 \cdot 10^{-13} = 7{\cdot}3 \cdot 10^{22}$ Moleküle oder 0·12 Mol/cm³, d. h. wieder mehr, als nach der Dichte der festen Kohlensäure überhaupt möglich ist.

---

[1]) Wir rechnen für die Übertragung eines Lichtquants auf CO_2 mit einem größeren „empfindlichen Bezirk" des Chlorophylls als für eine chemische Reaktion mit einer bestimmten Gruppe des Chlorophylls. [2]) Die Formeln und Tabellen werden in dieser Abhandlungsreihe durchgezählt.

Ebenso kann man zeigen, daß wegen der stets geringen stationären Konzentration der angeregten Chlorophyllmoleküle ein CO_2-Molekül sehr lange Zeit brauchte, um seine vier Quanten zu sammeln, so daß wir abnorm lange Induktionsperioden von etwa 1 Stunde noch bei Halbwertsintensität erhalten würden.

Auch wenn man einen Zwischenträger in hinreichender Konzentration annimmt, der bei Zusammenstoß mit einem angeregten Chlorophyllmolekül die Anregungsenergie übernimmt und eine hinreichende Lebensdauer besitzt, um sie praktisch verlustlos zu einem an anderer Stelle befindlichen CO_2-Molekül hinüberzutragen, bleibt diese Schwierigkeit voll bestehen. Da nach den Versuchen von GAFFRON aus dem Jahre 1933[1]) Chlorophyll die Energie des von ihm absorbierten Lichts in vitro auf langlebige Akzeptoren mit guter Ausbeute überträgt, wäre an sich eine Übertragung der Energie von 4 Quanten auf CO_2 durch Sensibilisierung wahrscheinlich, wie GAFFRON damals betont hat.

II. Ein kinetisches Modell der Assimilationseinheit.

Dagegen scheint das folgende kinetische Modell möglich zu sein: Die Chlorophyllmoleküle sollen sich in ziemlich dichter Packung auf einer Fläche befinden bzw. selbst eine ziemlich homogene Oberfläche bilden. Ob sie in direktem Kontakt miteinander sind oder nicht, ist gleichgültig. Der überwiegende Teil des Chlorophylls, sagen wir 96%, ist mit einem Zwischenstoff A belegt, der, wenn das Chlorophyll ein Quant absorbiert, als angeregtes Molekül A' abdissoziiert. Da A aus energetischen Gründen nicht sehr fest an Chlorophyll gebunden sein darf, muß dieser Stoff in ziemlich hoher Konzentration vorhanden sein. Da die Zahl der Quanten, die pro Sekunde von einem Chlorophyllmolekül absorbiert werden, stets gering ist, besteht für die Nachlieferung des an Chlorophyll assoziierten A aus der Lösung keine „Zeitnot". Das gilt auch für die Funkenbelichtung, da die Wiedervereinigung von Chlorophyll mit A bis zum nächsten Funken Zeit hat. In einer Menge von etwa $^1/_{2500}$ der Chlorophyllmoleküle sind Reduktionsorte vorhanden, an die CO_2 und die vier Folgeprodukte gebunden sind. Das vierte löst sich während einer mittleren Reaktionszeit T, der BLACKMAN-Periode, ab, um neuem CO_2 Platz zu machen[2]). A' gibt seine Anregungsenergie

[1]) GAFFRON, H., Biochem. Z. **264** (1933) 251. [2]) Die in der Abhandlung III entwickelte Vorstellung, daß erst auf jeden sechsten dieser vierstufigen Photoprozesse die geschwindigkeitsbestimmende „BLACKMAN-Reaktion" folgt, die in der Ablösung eines ganzen Glucosemoleküls besteht, wollen wir in diesem Kapitel nicht ausdrücklich verwenden. Wir haben sie zur Deutung des hohen Temperaturkoeffizienten der BLACKMANschen Reaktion herangezogen und haben gezeigt, daß sich im übrigen die vorliegenden Beobachtungen ganz ebenso darstellen lassen, wenn man nach jedem vierten Photoakt eine geschwindigkeitsbestimmende BLACKMAN-

beim Stoß auf den Reduktionsort an diesen stets spezifisch ab. Ist der Reduktionsort mit einem der vier photoaktiven Zustände des CO_2 belegt, so kommt die Energie diesem zugute. Anderenfalls geht sie für die Assimilation verloren. A muß bei Abwesenheit von Reduktionsorten eine hinreichend große Abklingungszeit besitzen, um eine gute Quantenausbeute zu erlauben. Diese Abklingungszeit darf unendlich groß sein.

Der Reduktionsort kann auf der Chlorophyllfläche liegen oder ein gelöstes Molekül sein oder auf einer nahe benachbarten anderen Fläche liegen. Im ersteren Falle kann A' auf der Fläche oder auf dem Umwege über die Lösung zum Reduktionsort gelangen. In den anderen Fällen ist natürlich A' räumlich gelöst anzunehmen. Wir halten es für einen Vorteil unseres Modells, daß wir nicht genötigt sind, uns auf eine dieser Möglichkeiten festzulegen (siehe weiter unten). Es ist klar, daß das Modell im stationären Zustand bei kontinuierlicher Beleuchtung seine Aufgabe erfüllt, einem Reduktionsort die von 2500 Chlorophyllmolekülen absorbierten Quanten ohne Verlust zuzuführen. Die früher für diesen Fall aus der Theorie der Assimilationseinheit abgeleiteten Formeln bleiben daher sämtlich unberührt. Eine Stütze für diese Vorstellung ist, daß, wie auf S. 189 erwähnt, Gaffron eine Energieübertragung von Chlorophyll auf langlebige Acceptoren mit guter Ausbeute in vitro gefunden hat.

a) Stationäre Beleuchtung.

Bevor wir diese Theorie auf die Versuche mit intermittierender Belichtung[1]) anwenden, wollen wir aus unseren Voraussetzungen einige zahlenmäßige Folgerungen ziehen. Für alle Sonderfälle gilt

$$+\frac{dA'}{dt} = k_1 \cdot \nu = N,$$

$$-\frac{dA'}{dt} = k \cdot A' \cdot n.$$

k_1 = photochemische Geschwindigkeitskonstante, ν = Zahl der Chlorophyllmoleküle in einem gewissen Bezirk, N = Zahl der von diesen absorbierten Lichtquanten, n = Zahl der Reduktionsorte,

$$\frac{n}{\nu} = \frac{1}{Z} \approx \frac{1}{2500} \text{ (siehe die Einleitung zu Abhandlung III).}$$

Periode einer gewissen Größe annimmt, als wenn man nach jedem vierten Photoakt eine viel kürzere chemische Reaktionsperiode und nach jedem 24. eine sechsmal längere Blackman-Periode als die erstere annimmt (nur müssen die kurzen Perioden noch lang gegen die Funkendauer ($\geqq 10^{-5}$ sec) in den Versuchen von Emerson und Arnold mit intermittierender Belichtung sein).

[1]) Emerson, R. und Arnold, W., J. Gen. Physiol. **15** (1931) 391; **16** (1932) 191.

Für den stationären Zustand folgt

$$A' = \frac{k_1 \nu}{k n} = \frac{k_1}{k} \cdot Z \approx \frac{k_1}{k} \cdot 2500. \tag{50}$$

Die stationäre Konzentration des angeregten Zwischenkörpers A' ist also proportional der Lichtintensität. Ferner interessiert die Geschwindigkeit, mit der ein einzelnes A'-Molekül im Mittel durch Zusammenstöße mit dem Reduktionsort verschwindet. (Sie ist etwa gleich der Geschwindigkeit, mit der im Mittel die Energie eines von einem Chlorophyllmolekül absorbiertes Lichtquants durch A' zum Reduktionsort transportiert wird.) Den reziproken Wert dieser Geschwindigkeit nennen wir die mittlere Photoperiode Θ[1]. Sie ist gegeben durch

$$-\frac{dA'}{A'dt} = \frac{1}{\Theta} = k \cdot n, \tag{51}$$

ist also unabhängig von der Konzentration von A'. Wir hatten in Abhandlung II die Zahl der Chlorophyllmoleküle, die auf 1 cm^2 Platz haben, zu maximal $5 \cdot 10^{13}$ geschätzt. Wir wollen hier mit der plausibleren Zahl $\nu = 3 \cdot 10^{13}$ rechnen. Dann ist die Zahl der Reduktionsorte gleich $n = 3 \cdot 10^{13}/2500 = 1{\cdot}2 \cdot 10^{10}$. A' geben wir, wie es für unsere Theorie günstig ist, die gleichen Eigenschaften wie dem Stoff R in Tabelle 10 der Abhandlung II. Wir setzen also (siehe auch diese Abhandlung, Kap. Ib) $M = 130$, $d = 6$ Å, $\alpha = 1/8$. Der Reduktionsort wird, gleichgültig ob er auf einer festen Oberfläche oder auf einem großen Trägermolekül liegt, als Teil einer Wand behandelt. So setzen wir für den Reduktionsort $M = \infty$, $d = 3$ Å, $\alpha = 1/2$. β soll wieder gleich 10^{-3} sein [vgl. Gleichung (30) in Abhandlung II und Gleichung (49) hier].

Liegt der Reduktionsort auf der Chlorophyllfläche und bewegt sich A' praktisch allein auf ihr, so wird die Geschwindigkeitskonstante der Flächenreaktion $k = k_F = 7{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$. Damit gibt Gleichung (51)

$$\Theta = \frac{1}{7{\cdot}7 \cdot 10^{-8} \cdot 1{\cdot}2 \cdot 10^{10}} = \frac{1}{920}\,\text{sec}.$$

Wir berechnen nun mit Gleichung (50) die stationäre Konzentration von A' für eine sehr hohe Lichtintensität, bei der die Assimilation

[1] Es handelt sich genau genommen um eine auf die Sensibilisierung von A' folgende chemische Sekundärreaktion, also um denselben Reaktionstypus, dem auch die bisher in Betracht gezogenen chemischen Assimilationsreaktionen oder Dunkelreaktionen angehören. Das Wort soll andeuten, daß diese Reaktion bezüglich CO_2 und seiner Folgeprodukte dieselbe Rolle spielt wie in der bisherigen Theorie „der Photoakt".

schon lange von der Intensität praktisch unabhängig geworden ist, und wählen hierfür das 16fache derjenigen Intensität, bei der die Assimilation die Hälfte des Sättigungswertes beträgt. Nach Abhandlung II (S. 131) entspricht das einem Wert für k_1 von $16 \cdot 0{\cdot}208 = 3{\cdot}3$. Damit folgt $A' = 1{\cdot}06 \cdot 10^{11}$ Moleküle/cm², also $^1/_{280}$ der Chlorophyllkonzentration pro Quadratzentimeter und das Neunfache der Zahl der Reduktionsorte pro Quadratzentimeter. Diese Zahl erscheint möglich.

Ist A' räumlich gelöst, so ist gleichgültig, ob der Reduktionsort sich auf der Chlorophyllfläche oder einem größeren Trägermolekül oder einer Gegenfläche befindet (ein kleineres Trägermolekül würde auch wenig ändern)

$$k = k_R = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-14}.$$

Damit gibt Gleichung (50) bei 16facher Halbwertsintensität im stationären Zustand $A' = 6{\cdot}2 \cdot 10^{17}$ Moleküle/cm³ oder 0·001 Mol/Liter, also gleichfalls eine mögliche Zahl. Gleichung (51) gibt nun rechnungsmäßig

$$\Theta = \frac{1}{1{\cdot}3 \cdot 10^{-14} \cdot 1{\cdot}2 \cdot 10^{14}} = 6400 \text{ sec},$$

eine hypothetische Zahl, die für den Fall gilt, daß pro 1 cm³ wirksame Lösung 1 cm² Chlorophyllfläche vorhanden ist. Um zu demselben günstigen Wert $\Theta = 1/920$ wie mit dem Flächenmodell zu gelangen, müßten pro Kubikzentimeter wirksames Flüssigkeitsvolumen 580 m² Chlorophyllfläche vorhanden sein, oder es müßte die Flüssigkeitsschicht über der Chlorophyllfläche eine Dicke von 17 Å besitzen. In diesem Falle wäre das Mengenverhältnis von A' zu ν und n dasselbe wie oben.

Hätten wir angenommen, daß A' an den Reduktionsort nur sein Quant abgibt, wenn es mit CO_2 oder einem der quantenempfindlichen CO_2-Produkte besetzt ist, so müßte die Photoreaktionsperiode — im Falle unendlich großer Abklingungszeit von A' bei Abwesenheit von Reduktionsorten — mit steigender Intensität nach Gleichung (51) rapide zunehmen; denn mit steigender Intensität wird CO_2 immer schneller über die drei Photozwischenstufen in das Photoendprodukt verwandelt, das erst nach einer konstanten Reaktionsperiode T wieder durch neues CO_2 ersetzt wird. So ist im stationären Zustand ein immer kleiner werdender Bruchteil der Reduktionsorte photoaktiv. Mit der Hypothese, daß A' sein Quant stets an den Reduktionsort abgibt, bleibt Θ auch bei Verminderung der CO_2-Konzentration unverändert. Nur mit dieser Hypothese ist das kinetische Modell der

Assimilationseinheit dem optischen genau analog. (Wir werden weiter unten sehen, daß es Gründe gibt, von dieser „Normalhypothese" abzugehen.) Die Temperatur hat auf Θ nur geringen Einfluß, da die bimolekulare Stoßkonstante in Lösung entsprechend dem Diffusionskoeffizienten nur langsam mit der Temperatur ansteigt.

Wenn die Abklingungszeit von A' bei Abwesenheit von Reduktionsorten den endlichen Wert Θ' hat, so setzt das die Quantenausbeute oder Wirksamkeit des Chlorophylls oder in der Sprache der vorhergehenden Abhandlungen das Verhältnis der Wirkungseinheit z zur Mengeneinheit Z herab. In Fällen, wo $z \approx Z$ ist, muß also die Abklingungszeit Θ' wesentlich länger als die Photoperiode Θ sein. Da Θ' mit steigender Temperatur erheblich abnehmen müßte, während Θ wie gesagt ziemlich konstant bleibt, erscheint es von diesem Standpunkt möglich, daß die Quantenausbeute bei sehr kleinen Intensitäten mit steigender Temperatur schlechter wird. Experimentell läßt sich zur Zeit nichts Sicheres darüber sagen. Die Versuche von WARBURG und NEGELEIN, in denen eine gute Quantenausbeute gefunden wurde, wurden bei 10° C ausgeführt. Daß die Ausbeute bei 25° C nicht größenordnungsmäßig schlechter ist, zeigt Tabelle 1 der Abhandlung I.

Das Flächenmodell besitzt den Nachteil, daß eine ungehinderte Bewegung von A' auf der Oberfläche wohl eine kristallartig glatte Fläche und besondere Eigenschaften des Körpers A' voraussetzt. Es würde jedoch die geringe Verschiedenheit des Verhältnisses von Reduktionsorten zu Chlorophyllmolekülen bei verschiedenen Pflanzen und die praktische Konstanz dieses Verhältnisses bei der Vermehrung des Chlorophyllgehaltes von Chlorella pyrenoidosa (EMERSON und ARNOLD, loc. cit.) leichter verständlich machen als das räumliche Modell. Das räumliche Modell verlangt eine „ganz besondere Struktur" des Chloroplasten. Denn, wie wir gleich sehen werden, darf die Dicke der Flüssigkeitsschicht nicht wesentlich größer, als wir berechnet haben, angenommen werden. In beiden Fällen läßt sich die Behinderung der Photoreaktion durch oberflächenaktive Stoffe besonders gut verstehen: denn es ist ebenso plausibel, daß solche Stoffe das nur schwach an Chlorophyll gebundene Molekül A verdrängen, als daß sie die Stoßreaktion zwischen A' und dem Reduktionsort verhindern. Im Flächenmodell würde außerdem die Beweglichkeit von A' gehemmt werden. Beim räumlichen Modell wäre der Versuch aussichtsreich, die Photoreaktion der Assimilation durch nichtoberflächen-

aktive sensibilisierbare Moleküle, die A' in Konkurrenz mit dem Reduktionsort desaktivierten, zu hemmen — bei der optischen Assimilationseinheit wäre ein positiver Ausfall dieses Versuches wegen der notwendigen strukturellen Verbundenheit von Chlorophyll und Reduktionsort nicht zu erwarten.

b) Intermittierende Beleuchtung.

1. Photoperiode klein gegen Dunkelperiode.

Die Anwendung unseres Modells auf Funkenversuche ist ohne weiteres möglich, wenn die Photoreaktionsperiode Θ wesentlich kürzer ist als die Dunkelreaktionsperiode T. Dann haben wir, solange die Funkendauer ϑ wesentlich kleiner als Θ ist, unabhängig von dem wirklichen Wert von ϑ eine konstante mittlere Quantenlieferungszeit Θ. Die Blackman-Periode T beträgt bei 25° C $\sim 0{\cdot}012$ sec; wir fanden für die Photoperiode $\Theta \geqq 0{\cdot}0011$ sec, so daß unser Modell die Forderung $\Theta < T$ erfüllt. Wir befinden uns jedoch einigermaßen nahe an der zulässigen Grenze, so daß, falls wir das räumliche Modell annehmen, die Höhe der Flüssigkeitsschicht über der Chlorophyllfläche das zwei- bis dreifache der oben angegebenen Zahl von 17 Å, also $\sim$ 50 Å, wohl nicht übersteigen dürfte. Andererseits dürfte das Molekulargewicht von A', wenn wir die Zahlen des vorigen Abschnittes zugrunde legen, unter Berücksichtigung der Änderung des sterischen Faktors mit dem Molekulargewicht nicht höher als 300 anzusetzen sein.

Die Behandlung der Funkenversuche in Abhandlung I kann im wesentlichen beibehalten werden. Insbesondere bleiben die Gleichungen (11) bis (14), die die Abhängigkeit der Assimilation von der Funkenintensität und dem Funkenabstand darstellen, gültig.

Für den Fall, daß zwischen den einzelnen Photoakten Blackman-Perioden liegen, ist gegenüber Abhandlung I (S. 119 und 120) zu beachten, daß an die Stelle der Funkendauer ϑ die Photoperiode Θ tritt. Wenn diese Blackman-Perioden wesentlich länger als Θ sind, können die Gleichungen (15) bis (18) aus Abhandlung I übernommen werden. Wenn Mikro-Blackman-Perioden, die von der Haupt-Blackman-Periode durch Photoakte getrennt sind, mit Θ kommensurabel sind, befindet man sich im Übergangsgebiet von dem einen „Quantenfall" der Abhandlung I zum anderen. Die Möglichkeit, durch Variation der Funkenlänge ϑ das System zu untersuchen, fällt nun beim kinetischen Modell für Funkenlängen, die wesentlich kleiner als Θ sind, fort, da ja in diesem Falle die Zeit der Quantenlieferung

praktisch immer durch Θ gegeben ist. In diesem Gebiet ist eine Änderung des Verhältnisses von Photo- und Dunkelperiode lediglich durch Variation der Temperatur und HCN-Zugabe möglich. Denn solange Θ als mittlere Transportzeit aufgefaßt wird, wird sie nach S. 193 wenig von der Temperatur und wahrscheinlich auch von HCN beeinflußt werden, während die Mikro-Blackman-Perioden durch Erniedrigung der Temperatur und gegebenenfalls durch HCN-Zugabe wahrscheinlich vergleichsweise stark zunehmen. Somit würden durch einen kurzen intensiven Funken bei hoher Temperatur und Abwesenheit von HCN mehr Photoakte an einem Reduktionsort vollzogen werden und mehr Sauerstoffmoleküle gebildet werden können als bei tiefer Temperatur oder bei HCN-Zugabe, und wir hätten eine Abnahme der Sättigungsassimilation pro Funke bei großem Funkenabstand durch Temperaturerniedrigung oder HCN-Zugabe. Da nach Emerson und Arnold (loc. cit.) zumindest bei relativ geringer Funkenintensität diese Wirkungen nicht eintreten, ist zu vermuten, daß gegebenenfalls zwischen den Photoakten liegende chemische Reaktionen eine kürzere Laufzeit haben als die Photoperiode, daß also entsprechend dem in Abhandlung I eingenommenen Standpunkt, der „4-Quantenfall" vorliegt.

Nimmt man nach Abhandlung III an, daß die große Blackman-Periode auf den 24. Photoakt folgt und in der Ablösung eines ganzen Glucosemoleküls vom Reduktionsort besteht, so haben wir nach jedem vierten Photoakt zweifellos eine gegen die Funkendauer von 10^{-5} Sekunden lange kleine Blackman-Periode, da hier mindestens die Anlagerung eines neuen Kohlensäuremoleküls stattfinden muß (siehe Abhandlung III, S. 181). Es ist nun nicht so sicher, daß diese kleine Blackman-Periode auch länger ist als die Photoperiode; daher könnte im Falle des kinetischen Modells schon durch einen sehr kurzen intensiven Funken pro Reduktionsort mehr als ein Sauerstoffmolekül entwickelt werden. Der geringe Temperatureinfluß auf die Assimilation pro Funke bei großem Funkenabstand zwingt nach der hier diskutierten Vorstellung zu der Annahme, daß die „kleine Blackman-Periode", die hinter jedem vierten Photoakt liegt, wesentlich kürzer oder wesentlich länger ist als die Photoperiode.

Versuche mit längerer Funkendauer bei tiefer Temperatur, wo die „große Blackman-Periode" alle anderen am meisten überwiegt, müßten entsprechend Abhandlung I S. 119 und Abhandlung III S. 184 die Entscheidung bringen.

2. Photoperiode groß gegen die Dunkelperiode.

Wenn die Photoperiode Θ wesentlich größer ist als die Dunkelperiode T, so erhält man bei Versuchen mit intermittierender Beleuchtung grundsätzlich die gleichen Effekte wie im umgekehrten Fall. Überwiegt die Dunkelperiode, so können wir die Verhältnisse bei hinreichend großer Lichtmenge des Funkens so darstellen: Ist der Funkenabstand viel größer als die BLACKMAN-Periode, so ist die Assimilation pro Sekunde proportional der Funkenzahl, d. h. pro Funke konstant. Ist der Funkenabstand viel kleiner als die BLACKMAN-Periode, so ist die Assimilation pro Sekunde unabhängig vom Funkenabstand, ganz wie bei kontinuierlicher Beleuchtung die Sättigungsassimilation unabhängig von einer weiteren Steigerung der Lichtintensität ist. Die Assimilation pro Funke ist also umgekehrt proportional der Funkenzahl oder nimmt mit Verkürzung des zeitlichen Funkenabstandes ab, wie es EMERSON und ARNOLD gefunden haben.

Überwiegt die Photoperiode, so läßt sich wörtlich die gleiche Argumentation anwenden. Auch hier ist, wenn die Photoperioden ineinandergreifen, die dadurch hervorgerufene Intensitätssteigerung wirkungslos, wenn die Intensität vorher schon zur Sättigung ausreichte.

Bei kleiner Funkenintensität steigt die Assimilation pro Sekunde solange proportional der Funkenzahl an (ist die Assimilation pro Funke solange konstant), bis die während der Zeit T oder Θ insgesamt absorbierte Lichtmenge infolge der dichten Funkenfolge groß genug geworden ist, um Sättigungserscheinungen hervorzurufen. Bei den WARBURGschen[1]) Versuchen mit intermittierender Beleuchtung, bei denen die Hellzeiten stets ebensolang wie die Dunkelzeiten gehalten wurden, wirken lange Hell-Dunkelperioden, als ob nur während der halben Zeit belichtet würde. Dagegen wirken kurze Perioden bei hinreichender Intensität, als ob während der ganzen Zeit belichtet würde. Daher ist die Steigerung der Assimilation um den Faktor 2 — abweichend von der Meinung WARBURGS — selbstverständlich. Interessant ist nur die Periodenlänge, bei der die intermittierende Belichtung den Charakter einer Dauerbelichtung anzunehmen beginnt. (Würde man Hell- und Dunkelperioden, die im konstanten Verhältnis 1 : 1000 stehen, allmählich verkürzen, so würde

[1]) WARBURG, O., Biochem. Z. **100** (1919) 230.

sich bei hinreichender Lichtintensität die Assimilation schließlich vertausendfachen.)

Demnach bleiben die Gleichungen (12) bis (14) der Abhandlung I, die die Assimilation bei konstanter Funkenintensität in Abhängigkeit vom zeitlichen Funkenabstand darstellen, unberührt, wenn man in ihnen T durch Θ ersetzt. Auch die Abhängigkeit der Assimilation von der Funkenintensität bleibt mit $\Theta > T$ so, wie sie durch die Gleichung (11) (Abhandlung I) beschrieben ist.

Die maximale Assimilation pro Funke und Chlorophyllmolekül bei großem Funkenabstand, $A_{r\,max}$, ist in dem früher behandelten Falle $\Theta < T$, der die optische Assimilationseinheit mitumfaßt, gleich $1/Z$ (Z ist die Zahl der Chlorophyllmoleküle pro Reduktionsort). Bei kontinuierlicher Belichtung ist unter allen Umständen die Dunkelperiode T limitierend, also die maximale Assimilation pro Sekunde gleich $1/ZT$ [siehe Gleichung (8) der Abhandlung I). Im Falle $\Theta > T$ ist die maximale Assimilation in Funkenlicht einfach gleich der maximalen stationären Assimilation während der Zeit Θ, also gleich Θ/ZT. Nach Emerson und Arnold (loc. cit.) gibt nun das Verhältnis der maximalen Assimilation bei Funken- und Dauerlicht, $1/Z : 1/ZT$, die Dunkelperiode T. Unter unseren Voraussetzungen erhält man $\Theta/ZT : 1/ZT = \Theta$, also die Dauer der Photoreaktion. Aus dem Emerson-Arnoldschen Befunde $A_{r\,max} = 1/2500$ folgt nach der früheren Theorie $Z = 2500$, unsere jetzige Annahme gibt

$$Z = 2500 \cdot \Theta/T,$$

also einen noch größeren Wert für die mengenmäßige Assimilationseinheit als bisher. Entsprechend vergrößert sich nach Gleichung (50) die stationäre Konzentration von A' und nach Gleichung (51) die Photoperiode Θ.

Ebenso läuft der Vergleich des nach der Methode von Kohn[1]) aus Funkenversuchen berechneten Wertes der „Wirkungseinheit" z, d. h. der Zahl von Chlorophyllmolekülen, die energetisch an der Reduktion eines CO_2-Moleküls mitzuwirken vermögen (siehe S. 118 der Abhandlung I), mit den von Gaffron und Wohl (loc. cit.) aus der Assimilationskurve bei kontinuierlicher Belichtung berechneten Zahlen für $z \cdot T$ (Tabelle 1 der Abhandlung I). Letztere Größe bleibt auch von dem jetzt eingenommenen Standpunkt in ihrer Bedeutung ungeändert, nicht aber die erstere. In Gleichung (18a) der Abhand-

[1]) Kohn, H., Nature **137** (1936) 706.

lung I ist nämlich das Maß für den Anstieg der Assimilation mit der Lichtintensität bei Funkenlicht die Größe $\mathfrak{N}$, d. h. die Zahl der Quanten pro Funke und Reduktionsort. Nach der jetzigen Vorstellung ist aber für den Anstieg ganz wie im Falle kontinuierlicher Belichtung maßgebend, welcher Bruchteil dieser Quanten für einen Dunkelprozeß von der Zeitdauer T verwendbar ist, also die Größe $\mathfrak{N}T/\Theta = \mathfrak{N}_v zT/\Theta$, wo $\mathfrak{N}_v$ die Quantenzahl pro Chlorophyllmolekül ist (siehe Abhandlung I, S. 112). Kohn fand nun durch Messung dieses Anstiegs und der Größe von $\mathfrak{N}_v$ eine Zahl für zT/Θ. Kombination dieser Zahl mit der Größe zT in Tabelle 1 der Abhandlung I gibt wieder die Photoperiode Θ, während in der bisherigen Auffassung ($\Theta < T$) die Kombination von z und zT die Dunkelperiode T lieferte!

Es besteht somit die Möglichkeit, daß die kritische Periode, die Emerson und Arnold durch Variation des Funkenabstandes und Vergleich der Sättigungsassimilation bei Dauer- und Funkenlicht ermittelt haben, überhaupt eine Photo- und nicht eine Dunkelreaktionsdauer ist, daß mit anderen Worten der Vorgang, der für die verschiedene Wirkung intensiver Funken- und Dauerbelichtung verantwortlich ist, die Belieferung der CO_2-Produkte mit Quanten ist, während der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei starker Dauerbelichtung die Verarbeitung der gelieferten Quanten betrifft.

c) Prüfung der Frage, ob die in Funkenversuchen beobachtete Reaktionsperiode eine Photoperiode ist.

1. Temperaturunabhängige Assimilationseinheit.

Ob die von Emerson und Arnold ermittelte kritische Zeitlänge möglicherweise eine Photoperiode in unserem Sinne darstellt, läßt sich am schärfsten an der Temperaturabhängigkeit der Assimilation prüfen.

Aus den Versuchen von Emerson und Arnold über die Wirkung einer Verkürzung des Funkenabstandes bei mittlerer Intensität läßt sich der Wert der Funken-Blackman-Periode bei 1·1° C zu ungefähr 0·14 Sekunde schätzen, während bei 25° C indirekt 0·012 Sekunde resultieren. Somit ist die Funken-Blackman-Periode eine chemische Reaktion mit einer Aktivierungsenergie A, die sich aus der Gleichung $0{\cdot}14/0{\cdot}012 = e^{A/R[1/274 - 1/298]}$ zu 17 kcal berechnet. Das ist eine ähnliche Zahl, wie wir sie in Abhandlung III, Kapitel 1, für eine erste Überschlagsrechnung zur Prüfung des Charakters der Dunkelreaktion benutzt hatten. Ähnlich wie dort folgt also, daß in

der Näherungsgleichung für den Absolutwert der Geschwindigkeitskonstanten $k = C \cdot e^{-A/RT}$ die Aktionskonstante C etwa gleich 10^{13} ist, was bei bimolekularen Reaktionen und erst recht bei Transport-(Diffusions-)Reaktionen, wie unsere kinetische Photoreaktion eine darstellt, unmöglich ist.

Daß, wenn $\Theta > T$ ist, beide Perioden ziemlich die gleiche Temperaturabhängigkeit haben müssen, geht bei unserem Assimilationsmodell auch aus der geringen Temperaturabhängigkeit der maximalen Assimilation im Funkenlicht hervor; denn diese ist im Falle $\Theta > T$ ja durch Θ/ZT gegeben; wenn Z als temperaturunabhängig betrachtet wird, müssen sich also Θ und T in ähnlicher Weise mit der Temperatur ändern.

Denkbar wäre übrigens, daß im allgemeinen $\Theta < T$ ist, bei einer gewissen hohen Temperatur aber Θ mit T kommensurabel wird. Das würde sich darin äußern, daß der kritische Funkenabstand bei weiterer Temperaturerhöhung auf einmal verlangsamt abnähme und die maximale Assimilation bei großem Funkenabstand zu steigen begönne.

Wir können nun durch eine Variante an unserem Modell auch unsere Photoperiode wesentlich zu einer monomolekularen Reaktion machen, ganz wie wir das in Abhandlung III für die stark temperaturabhängige Dunkelreaktion gefordert haben. Wir müssen dem angeregten Molekül A', nicht aber dem unangeregten Molekül A, eine Affinität zu Reduktionsorten, die mit CO_2 und seinen photoaktiven Folgeprodukten besetzt sind, zuschreiben. Dann hat sich nach der bimolekularen Periode Θ_D von 0·0011 Sekunden ein gelöstes A'-Molekül im Mittel an einen Reduktionsort angelagert, worauf sich eine monomolekulare Periode Θ_M anschließt, in der die Energie von A' im Mittel auf den Reduktionsort übergeht und zugleich A abdissoziiert. Der Einfachheit halber wollen wir diesen Mechanismus dahin spezialisieren, daß nur die Aktivierung des dritten Photoproduktes eine derartige Anlagerung von A' erfordert. Zu CO_2 und den beiden ersten Photoprodukten soll A' keine Affinität haben, und auf diese soll die Energie von A', wie bisher angenommen, im Stoß übergehen.

Diese monomolekulare Photoperiode, in der das vierte Lichtquant auf CO_2 übertragen wird, ist nun aber auch für die Assimilation bei intensiver Dauerbelichtung geschwindigkeitsbegrenzend und ist daher in diesem Sinne zu den Dunkelreaktionen zu zählen: Es tritt nach Anlagerung von A' an das dritte Photoprodukt einfach eine Folge von zeitbeanspruchenden Reaktionen auf, deren erste mit der Abdissoziation von A endet. Die Frage, welcher Anteil der gesamten Reaktionsperiode auf diese erste entfällt, ist eine „interne" Frage der Aufteilung der Blackman-Periode, wie wir sie in Abhandlung III behandelt haben.

Wenn jeder Photoakt erst nach vorheriger Anlagerung von A' vor sich ginge, hätten wir einen 1-1-1-1-Quantenfall (Abhandlung I, Gleichung (18)) mit lauter langen Einzel-Blackman-Perioden.

Der gesamten Dunkelperiode steht als „eigentliche Photoperiode“ die Diffusions- oder Transportperiode Θ gegenüber, die nach unserer Abschätzung erheblich kürzer als die BLACKMAN-Periode ist. Wir haben formal also wieder den Fall $\Theta < T$, der, wie im vorigen Abschnitt gezeigt, mit den Tatsachen der Assimilation in Übereinstimmung ist.

Ob diese Auffassung der Wirklichkeit entspricht, ist sehr schwer zu entscheiden. Zugleich führt sie aber auch nicht weiter, so daß es fruchtbarer ist, sie vorerst beiseite zu lassen. Somit stellen wir uns auf den Standpunkt, daß A' sich nicht an den Reduktionsort assoziiert, und gelangen so wieder zu einer begrifflichen Trennung zwischen der Photoperiode Θ, die sich im Falle $\Theta > T$ in Funkenversuchen bemerkbar macht, und der Dunkelperiode T, die die Assimilationsgeschwindigkeit bei Dauerbelichtung begrenzt.

Eine hohe Temperaturabhängigkeit der Photoperiode ist dann auf folgende Weise möglich: Es soll A' abweichend von der auf S. 190 gewählten Hypothese an den Reduktionsort nur dann spezifisch seine Anregungsenergie abgeben, wenn dieser mit CO_2 oder einem der drei ersten aktiven Photoprodukte besetzt ist. Dann muß man, um zu verhindern, daß die Photoperiode bei sehr intensiver Belichtung und niederer CO_2-Konzentration ins Ungemessene steigt, dem freien A'-Molekül eine gewisse endliche natürliche Abklingungszeit Θ' zuschreiben, wie schon auf S. 192 und 193 in Betracht gezogen wurde. Dort wurde auch gezeigt, daß Θ' wegen der guten Quantenausbeute bei niederer Intensität erheblich größer als unsere Diffusionsphotoperiode Θ von rund 0·0011 Sekunde sein muß. Wir identifizieren nunmehr Θ' mit der beobachteten Funken-BLACKMAN-Periode. Dann ist der Quantenverlust bei 25° C etwa gleich: $100 \cdot 0{\cdot}0011/0{\cdot}012 = 9\%$, bei 1·1° C gleich $100 \cdot 0{\cdot}011/0{\cdot}15 = 0{\cdot}7\%$. Ob bei 25° ein solcher Quantenverlust vorhanden ist, wissen wir nicht.

Nach dieser Vorstellung müßte die Funken-BLACKMAN-Periode mit steigender Intensität von $\Theta = 0{\cdot}0011$ bis $\Theta' = 0{\cdot}012$ bzw. 0·14 sec zunehmen. Dem widerspricht die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der bei hoher und mittlerer Intensität von EMERSON und ARNOLD ermittelten Funken-BLACKMAN-Perioden. Ist jedoch die Dunkelperiode T nicht viel kleiner als Θ', so stellt bei niederer Intensität T und bei hoher näherungsweise Θ' die Funken-BLACKMAN-Periode dar, und diese kann nur zwischen T und Θ' variieren.

Hierfür ist allerdings vorausgesetzt, daß bei hoher Funkenintensität durch einen Funken wesentlich mehr A'-Moleküle von einer Assimilationseinheit gebildet werden, als für die Reduktion der CO_2-Moleküle an einem Reduktionsort in der Zeit Θ' gebraucht werden. Die A'-Moleküle müssen mit anderen Worten in hoher Konzentration mehrere Dunkelperioden T überleben. Das stellt jedoch keine zusätzliche Schwierigkeit dar; denn nach der bisherigen Auffassung muß ja auch eine Chlorophylleinheit im Mittel erheblich mehr als vier Lichtquanten absorbieren, damit praktisch jede Einheit „ihrem“ Reduktionsort vier Quanten zu-

führt. Da nun nach S. 197 die aus den Beobachtungen folgende Größe der Assimilationseinheit dem Verhältnis Θ/T proportional ist, steigt die Zahl der pro Reduktionsort gebildeten A'-Moleküle in der notwendigen Weise.

Es würde dann die Funken-Blackman-Periode, die man durch Verkürzung der Funkenabstände beobachtet, den normalen Gang einer einheitlichen monomolekularen Reaktionsperiode mit der Temperatur zeigen. Ob der Gang von dieser Art ist, wissen wir nicht. Die Dunkelperiode nimmt nach S. 199 im Mittel etwa ebenso stark wie die Funken-Blackman-Periode mit sinkender Temperatur zu, jedoch ist nach Abhandlung III die Zunahme im Gebiet hoher Temperatur geringer, bei tiefer Temperatur stärker als im Normalfall. Die maximale Assimilation bei intensiven Funken mit großem Abstand Θ/ZT ist theoretisch demnach nicht streng, wohl aber im Mittel ziemlich temperaturunabhängig. Mehr darüber ist aber experimentell auch nicht bekannt.

Die Möglichkeit, durch Funkenversuche direkt zu prüfen, ob es einzelne Blackman-Reaktionen gibt, die durch Photoakte voneinander getrennt sind, entschwindet, sobald $\Theta' > T$ ist. Denn in diesem Falle ist ja die intensive Funkenbelichtung als eine jeweils Θ' Sekunden währende unterbrochene Dauerbelichtung aufzufassen, und damit ist nur die Summe aller einzelnen Blackman-Perioden, nicht aber die Art ihrer Verteilung, für die Assimilationsrate von Bedeutung. (Bei niederer Intensität liegen die Verhältnisse anders, doch erscheint ein Eingehen darauf zur Zeit nicht wichtig.) Wenn die Auffassung, daß $\Theta' > T$ ist, zutrifft, müssen somit die Versuche über die Beeinflussung der Assimilation pro Funke bei Sättigungsintensität und großem Abstand durch die Funkendauer ϑ negativ ausfallen, solange ϑ wesentlich kleiner als Θ bleibt.

2. Temperaturabhängige Assimilationseinheit.

Wir hatten in Abhandlung III zur Deutung des abnorm hohen Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion bei tiefer Temperatur und des ebenso abnormen Rückganges der Temperaturabhängigkeit mit steigender Temperatur zwei Annahmen gemacht: 1. Die Blackman-Periode ist die Summe aus einer monomolekularen stark temperaturabhängigen und einer bimolekularen wenig temperaturabhängigen Reaktionsperiode. 2. Bei der monomolekularen Reaktion werden viele Bindungen auf einmal gelöst und die vorher fest miteinander verbundenen Atomgruppen rotationsfähig. Das ist der Fall, wenn

der zeitbeanspruchende Vorgang erst nach sechs vierstufigen Photoprozessen stattfindet und in der Ablösung eines ganzen Glucosemoleküls vom Reduktionsort besteht.

Unser kinetisches Modell erlaubt, soweit wir sehen, die Annahme 2 durch eine andere zu ersetzen, die schon in Abhandlung III erwogen wurde, dort aber unter den gewählten Voraussetzungen zu Widersprüchen mit der Erfahrung führte. Es soll als Assimilationsprozeß wie üblich die Reduktion von $1\,CO_2$ zu $1\,CH_2O + 1\,O_2$ angesehen werden, jedoch soll die Zahl der Reduktionsorte oder anders ausgedrückt die Größe der Assimilationseinheit Z temperaturabhängig sein.

Wir nehmen an, daß eine gewisse konstante Zahl r von potentiellen Reduktionsorten R (Molekülen oder Atomgruppen) existiert, und daß nur ein temperaturabhängiger Bruchteil von ihnen die funktionsfähigen Reduktionsorte darstellt, deren Zahl n zu der Zahl der Chlorophyllmoleküle ν im Verhältnis $1 : Z$ steht. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Reduktionsorte angeregte Zustände der Orte R sind. Für unseren Zweck muß aber eine hohe Anregungsenergie eingeführt werden, und dann wird der Bruchteil n/r so klein, daß die Zahl r ungeheuer groß gewählt werden müßte. Aus diesem Grunde, und auch aus anderen, muß man sich vorstellen, daß die Orte R ganz überwiegend mit einem Fremdmolekül S belegt sind. Nur die freien Stellen sind als Reduktionsorte geeignet, d. h. nur sie sprechen auf die von Chlorophyll absorbierten Lichtquanten an. Damit aber entsprechend der Theorie der Assimilationseinheit vier von einer Chlorophylleinheit absorbierte Quanten dem gleichen CO_2-Molekül zugeführt werden, muß ein einmal von R entblößter individueller Reduktionsort lange frei bleiben; denn ein an den Reduktionsort gebundenes CO_2-Molekül, das ein Lichtquant erhalten hat, muß noch bei der niedrigsten Lichtintensität in der Mehrzahl aller Fälle die drei nachfolgenden Quanten verarbeiten können. So ist die Vorbedingung für einen „Sammeleffekt" die lange Lebensdauer eines Reduktionsortes. 50 Sekunden genügen nach den vorhandenen Versuchen weitaus. (Den Nachweis, daß die von uns benutzten Absolutwerte eine vernünftige Größenordnung haben, versparen wir uns auf den Schluß.)

Das Gleichgewicht zwischen dem Molekül S und dem Reduktionsort R wird man zur Vermeidung von Komplikationen sich so vorzustellen haben, daß es von den Reaktionen des Reduktionsortes

mit CO_2 und dem Zubringermolekül A' möglichst wenig gestört wird. Die einfachste Annahme hierfür ist die, daß das Molekül an eine Stelle gebunden ist, die neben der Bindungsstelle für CO_2 liegt. Die Wirkung der Anwesenheit von S ist dann die, daß es den Reduktionsort zudeckt, so daß das Molekül A' von ihm ferngehalten wird und sich dort nicht desaktivieren kann. Die Gleichgewichte zwischen CO_2 und dem Reduktionsort und zwischen dem Molekül S und der Nachbarstelle können weitgehend unabhängig voneinander sein, nur wird die Einstellung des CO_2-Gleichgewichts durch die Anlagerung von S sehr stark verlangsamt.

Wenn mit sinkender Temperatur die Zahl der Reduktionsorte abnimmt, so steigt nach Gleichung (51) die Transportperiode Θ, die ein A'-Molekül im Mittel braucht, um nach Abdissoziation vom Chlorophyll seine Energie an einen Reduktionsort abzugeben. Zugleich nimmt aber auch die Abklingungsperiode Θ' von A' zu, und zwar, wie weiter unten gezeigt, stärker. Daher verbessert sich die Quantenausbeute, die wir bei 25° C zu höchstens 91% abgeschätzt hatten, mit sinkender Temperatur — wenn auch bei weitem nicht in dem Maße, wie auf S. 200 für eine temperaturunabhängige Zahl von Reduktionsorten berechnet wurde.

Wir ziehen nun aus diesem Modell die zahlenmäßigen Folgerungen. Die Sättigungsassimilation bei Funkenlicht pro Funke und Reduktionsort ist

$$\Delta = \frac{\Theta'}{ZT} \tag{52}$$

diejenige bei Dauerbelichtung pro Sekunde und Reduktionsort ist

$$v = \frac{1}{ZT} \tag{53}$$

CO_2 soll im Überschuß vorhanden sein. Die zu erklärenden Tatsachen sind: Sowohl Θ' als auch v sind bei 25° C etwa achtmal so groß als bei 5° C. Δ ist sehr wenig temperaturabhängig. Der genauere Gang von Θ' mit der Temperatur ist nicht bekannt, der von v ist derart, daß sich für 5° C eine Aktivierungsenergie von ~ 24 kcal, für 25° C eine solche von ~ 8 kcal ergibt[1]).

Bei 25° C ist

$$\Delta_{25} = \frac{\Theta'_{25}}{Z_{25}\,T_{25}} = \frac{1}{2500},$$

also

$$v_{25} = \frac{1}{Z_{25}\,T_{25}} = \frac{1}{\Theta'_{25}\cdot 2500}.$$

[1]) Warburg, O., loc. cit. und Emerson, R. und Arnold, W., loc. cit. Siehe Abhandlung III, Kapitel 1 und 2.

Die monomolekulare Photoperiode Θ' ist bei 25° C gleich $\Theta'_{25} = 0{,}012$ Sekunden und hat nach S. 198 eine Aktivierungsenergie A_2 von etwa 17 kcal. Wir schreiben demnach

$$\frac{\Theta'}{\Theta'_{25}} = e^{A_2/R\,(1/T - 1/298)} \tag{54}$$

T ist kleiner als Θ' und ist entsprechend Abhandlung III (Kapitel 2) die Summe aus der mittleren Periode T_B einer bimolekularen Reaktion, die hier die Aktivierungsenergie Null haben soll und folglich praktisch temperaturunabhängig ist, und der mittleren Periode T_M einer monomolekularen Reaktion mit der Aktivierungsenergie A_1. So gilt

$$T = T_B + T_{M_{25}}\, e^{A_1/R\,(1/T - 1/298)}$$

und

$$\frac{T}{T_{25}} = \frac{(T_B/T_{M_{25}}) + e^{A_1/R\,(1/T - 1/298)}}{(T_B/T_{M_{25}}) + 1}. \tag{55}$$

Die Konzentration des den Reduktionsort zudeckenden Moleküls S sei c. Die Gleichgewichtskonstante zwischen R und S ist durch die Gleichung gegeben

$$\frac{n \cdot c}{r - n} = K. \tag{56}$$

Daraus folgt

$$\frac{n}{r} = \frac{1}{1 + c/K} \tag{57}$$

und weiter

$$Z = \frac{\nu}{n} = \frac{\nu}{r}\left(1 + \frac{c}{K}\right) \tag{58}$$

und

$$\frac{Z}{Z_{25}} = \frac{1 + (c/K)}{1 + (c/K_{25})} = \frac{(K_{25}/c) + (K_{25}/K)}{(K_{25}/c) + 1}. \tag{59}$$

Die Wärmetönung der Reaktion zwischen R und S ist U; dann ist

$$\frac{K}{K_{25}} = e^{-U/R\,(1/T - 1/298)}. \tag{60}$$

Damit lautet Gleichung (59)

$$\frac{Z}{Z_{25}} = \frac{(K_{25}/c) + e^{U/R\,(1/T - 1/298)}}{(K_{25}/c) + 1}. \tag{61}$$

So folgt

$$\frac{v_{25}}{v} = \frac{Z\,T}{Z_{25}\,T_{25}} = \frac{[(K_{25}/c) + e^{U/R\,(1/T - 1/298)}]\,[(T_B/T_{M_{25}}) + e^{A_1/R\,(1/T - 1/298)}]}{[(K_{25}/c) + 1]\,[(T_B/T_{M_{25}}) + 1]} \tag{62}$$

und

$$\frac{\Delta_{25}}{\Delta} = \frac{Z\,T\,\Theta'_{25}}{Z_{25}\,T_{25}\,\Theta'} = \frac{v_{25}}{v} \cdot e^{-A_2/R\,(1/T - 1/298)}. \tag{63}$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie A_S der BLACKMANschen Reaktion ergibt sich aus der Beziehung $d \ln v/dT = A_S/RT^2$, wenn man für v Gleichung (62) benutzt, zu

$$A_s = \frac{U}{(K_{25}/c) \cdot e^{-U/R\,(1/T - 1/298)} + 1} + \frac{A_1}{(T_B/T_{M_{25}}) \cdot e^{-A_1/R\,(1/T - 1/298)} + 1}. \tag{64}$$

Wir kommen nun den wirklichen Verhältnissen ziemlich nahe, wenn wir einfach $U = A_1 = A_2 = A = 16$ kcal und $K_{25}/c = T_B/T_{M_{25}} = a$ setzen. Dann nimmt Gleichung (62) die einfache Form an

$$\frac{v_{25}}{v} = \frac{[a + e^{16/R(1/T - 1/298)}]^2}{[a+1]^2}.$$

Die einzige noch verfügbare Größe a berechnen wir aus der Bedingung $v_{25}/v_5 = 8$ zu $a = 2{\cdot}29$. Die daraus folgenden Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle 14.

Tabelle 14.

1	2	3	4	5	6	7	8
t °C	$\frac{v_{25}}{v_t}$	$\frac{\Delta_{25}}{\Delta_t}$	$\frac{\Theta'_t}{\Theta'_{25}}$	A_s	$\frac{n_{25}}{n_t} = \frac{\Theta_t}{\Theta_{25}}$	$\frac{\Theta_t \cdot \Theta'_{25}}{\Theta_{25} \cdot \Theta'_t}$	q %
25	1	1	1	9·7	1	1	9
15	2·17	0·85	2·56	16·9	1·48	0·58	5·2
5	(8)	1·14	7·00	24·1	2·82	0·40	3·6

Spalte 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zahl der Reduktionsorte (bzw. der ihr reziproken Größe der Assimilationseinheit). Sie bestimmt wie gesagt den Gang der Phototransportperiode Θ mit der Temperatur. Spalte 7 zeigt, wie sich das Verhältnis von Θ zur Abklingungsperiode Θ' ändert, Spalte 8 den daraus folgenden Gang der Quantenverluste bei kleiner Lichtintensität.

Die Beobachtungen werden durch die Zahlen der Spalten 2 bis 5 recht gut wiedergegeben. Die Sättigungsassimilation bei Funkenlicht liegt einmal um 15% unter, einmal um etwa ebensoviel über dem Wert bei 25° C. Das vorhandene experimentelle Material sagt über Änderungen dieses Betrages nichts. Die Funken-Blackman-Periode Θ' hat nach unseren Ansätzen, wie schon auf S. 201 erwähnt, eine normale Temperaturabhängigkeit. Versuche darüber liegen nicht vor.

Hinsichtlich der Absolutwerte der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten (siehe weiter unten) ist folgende Lösung der Gleichungen (62) und (63) plausibler: $U = 19$ kcal, $A_1 = 15$ kcal, $A_2 = 17$ kcal, $K_{25}/c = 3{\cdot}74$, $T_B/T_{M_{25}} = 1{\cdot}78$. Damit erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 15.

t °C	$\frac{v_{25}}{v_t}$	$\frac{\Delta_{25}}{\Delta_t}$	$\frac{\Theta'_t}{\Theta'_{25}}$	A_s	$\frac{n_{25}}{n} = \frac{\Theta_t}{\Theta_{25}}$	$\frac{\Theta_t}{\Theta_{25}} \cdot \frac{\Theta'_{25}}{\Theta'_t}$	q %
25	1	1	1	9·4	1	1	9
15	2·20	0·81	2·72	17·3	1·46	0·54	4·8
5	8·35	1·06	7·90	25·5	2·92	0·37	3·3

Die Konstanten der Gleichungen (62) und (63) bis zum optimalen Effekt zu variieren, erschien uns bei der Unsicherheit der experimentellen Daten nicht lohnend.

Nach den Gleichungen (36) und (36a) der Abhandlung III werden die Verhältnisse bei CO_2-Mangel (und hoher Lichtintensität) erfaßt, wenn man an Stelle von T_M den Ausdruck $T_M(1 + K^*/c^*)$ einsetzt ($c^* = CO_2$-Konzentration, K^* = Gleichgewichtskonstante der CO_2-Anlagerung an X_5). Für hohe CO_2-Konzentration ist der Ausdruck praktisch gleich T_M. Zur Berechnung der scheinbaren Aktivierungsenergie A_s bei CO_2-Mangel ist statt Gleichung (64) die Gleichung

$$A_s = \frac{U}{(K_{25}/c) \cdot e^{-U/R(1/T - 1/298)} + 1} + \frac{A_1 + (A_1 - U^*)(K_{25}^*/c^*) \cdot e^{-U^*/R(1/T - 1/298)}}{(T_B/T_{M25}) \cdot e^{-A_1/R(1/T - 1/298)} + (K_{25}^*/c^*) \cdot e^{-U^*/R(1/T - 1/298)} + 1}$$

zu benutzen. U^* ist die Wärmetönung der CO_2-Anlagerung. Für den Extremfall einer sehr kleinen CO_2-Konzentration fällt K_{25}^* wieder aus der Rechnung heraus und wird der zweite Summand einfach gleich $A_1 - U^*$. Mit dem wahrscheinlichen Wert von K_{25}^*, auf dessen Erörterung wir hier verzichten, ist es vereinbar, wenn wir U^* gleich 6 kcal setzen. Damit erhält man Grenzwerte der scheinbaren Aktivierungsenergien, die in der folgenden Tabelle mit den für hohe CO_2-Konzentration geltenden Zahlen der Tabelle 15 verglichen sind.

Tabelle 16.

	25° C	15° C	5° C
Sehr hohe CO_2-Konzentration . .	9·4	17·3	25·5
Sehr niedrige CO_2-Konzentration	13·0	17·7	22·8

So findet sich auch hier der hohe Temperaturkoeffizient bei CO_2-Mangel und tiefer Temperatur wieder.

Durch HCN wird sowohl der kritische Funkenabstand als auch die Sättigungsassimilation bei Dauerlicht beeinflußt, jedoch nicht die Assimilation bei Dauerbelichtung von niederer Intensität und bei Funkenbelichtung mit mittlerer Intensität und großem Funkenabstand. Vermutlich ist auch der Einfluß bei hoher Funkenintensität und großem Funkenabstand gering. Es ist bei der vielfältigen biologischen Wirkung von HCN nicht auffällig, daß, wie es nach der hier diskutierten Vorstellung sein müßte, sowohl die Funken-Blackman-Periode Θ' als auch die Dunkelperiode T durch HCN verlängert werden, besonders da nach den Versuchen von Emerson und Arnold sich nur sagen läßt, daß die Hemmung in beiden Fällen die gleiche Größenordnung hat. Immerhin könnte man annehmen, daß HCN nur das Molekül A' beeinflußt. Dann würde HCN Θ' vergrößern, indem es die Wahrscheinlichkeit einer Zerstreuung der Anregungsenergie vermindert; und wenn wir auf die Annahme von S. 199 zurückgreifen, nach der A' sich an das dritte Photoprodukt anlagert, würde HCN zugleich die Übergangswahrscheinlichkeit der Energie von A' auf das Photoprodukt herabsetzen. Im Falle einer An-

lagerung von A' wäre allerdings eine, wenn auch vielleicht schwache, Rückwirkung auf das Gleichgewicht zwischen S und R, also auf die Zahl der Reduktionsorte n zu erwarten. Durch eine Verlängerung von Θ' müßte sich übrigens die Quantenausbeute verbessern, so daß HCN bei niederer Intensität die Assimilationsgeschwindigkeit etwas erhöhen würde. In dem chemischen Assimilationsprozeß würden nach dieser Vorstellung zwei monomolekulare Reaktionen vorkommen.

Die Zahlenwerte, die der Tabelle 15 zugrunde liegen, sollen noch hinsichtlich ihrer Absolutwerte geprüft werden (vgl. Abhandlung III, S. 170). Für die Desaktivierung des A'-Moleküls haben wir die Gleichung $\frac{1}{\Theta'} = \frac{1}{0{\cdot}012} = C \cdot e^{-17/R \cdot 298}$; C ist gleich $10^{14{\cdot}4}$, also plausibel. T mag bei 25° C gleich $1/4\ \Theta'$ sein; dann wird $Z = 10000$. Wegen $T_B/T_{M_{25}} = 1{\cdot}78$ ist ferner $T_{M_{25}} = \Theta'_{25}/4 \cdot 2{\cdot}78 \approx 0{\cdot}001$ sec. Aus $1/0{\cdot}001 = C \cdot e^{-15/R \cdot 298}$ folgt der „gute“ Wert $C = 10^{14{\cdot}0}$. T_B wird rund 0·002 sec.

Mit $K_{25}/c = 3{\cdot}74$ folgt aus Gleichung (57), daß bei 25° C 79% alle Orte R von S entblößt und somit funktionsfähige Reduktionsorte sind. Danach übersteigt die Zahl der potentiellen Reduktionsorte r die der wirksamen nur ganz unwesentlich. Die mittlere Verweilzeit eines S-Moleküls auf einem Reduktionsort möge bei 25° C 20 Sekunden betragen. Wenn wir in die Gleichung für die Geschwindigkeit der Abdissoziation von S die Wärmetönung von 19 kcal einsetzen, so gilt $1/20 = \beta C \cdot e^{-19/R \cdot 298}$, wo β nach Gleichung (49) das Abschirmungsglied für das wässerige Medium ist, das wir gleich 1/1000 gesetzt haben. Damit erhält C den hohen, jedoch möglichen Wert $10^{15{\cdot}6}$. Mit sinkender Temperatur nimmt die Verweilzeit stark zu. Wenn $K/c = 1$ ist, so ist die Hälfte der Orte R unbesetzt und ist der mittlere Zeitabstand der erfolgreichen Stöße der gelösten S-Moleküle auf einen Reduktionsort oder die Lebensdauer eines leeren Reduktionsortes gleich dieser Verweilzeit. Mit $c = K_{25}/3{\cdot}74$ beträgt die Lebensdauer 75 Sekunden, und zwar praktisch im ganzen Temperaturgebiet.

Für die Größe der Gleichgewichtskonstanten K (die die Bedeutung einer „Halbwertskonzentration“ von S hat) gibt z. B. die kinetische Gleichung $K = k_2/k_1$ einen Anhalt; k_2 ist die obige Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation, also gleich $^1/_{20}$, k_1 ist die Stoßkonstante entsprechend Gleichung (49). Auf S. 192 haben wir für k_1 einen Wert angegeben, der für ein kleines Molekül mit dem Molekulargewicht 130 gilt. Mit dem zehnten Teil des Wertes für k_1 würde K_{25} gleich $6 \cdot 10^{-8}$ Mol/Liter werden. So ungenau dieser Wert ist, zeigt er doch, daß S in sehr geringer Konzentration vorhanden sein muß.

Vom energetischen Standpunkt ist der hier vorgeschlagene Assimilationsmechanismus günstig: In jedem Photoakt muß ein Molekül A' von Chlorophyll und ein Molekül A vom Reduktionsort irreversibel abdissoziieren. Hierfür kann ein Energieaufwand von zusammen 10 kcal gut ausreichen; für vier Photoakte gibt das 40 kcal. Das photochemische Endprodukt mag ein Gefälle der freien Energie von 10 kcal haben, mit dem es irreversibel in CH_2O oder eine entsprechende Gruppe und O_2 übergeht. So kommen etwa 50 kcal zum thermodynamischen Energieaufwand hinzu. Dieser beträgt für den

Übergang von CO_2 in O_2 von 1 Atm. und eine 1 norm. CH_2O-Lösung 120 kcal. Dem resultierenden Gesamtenergiebedarf von 170 kcal steht eine Zufuhr von $4 \cdot 43 = 172$ kcal durch vier Molquanten der Wellenlänge 6700 Å gegenüber.

Es scheint, daß für die Alge Chlorella pyrenoidosa eine Entscheidung zwischen der hier und in Abhandlung III vorgeschlagenen Deutung der Temperaturabhängigkeit der Assimilationsgeschwindigkeit nicht zu erbringen ist. Die hier durchgeführte Vorstellung steht und fällt mit dem kinetischen Modell, und zwar der Variante $\Theta' > T$, während die Glucoseablösung mit allen übrigen Theorien der Quantenlieferung vereinbar ist.

Dieses Dilemma wird, wie sämtliche anderen, zu denen wir in dieser Abhandlungsreihe gelangt sind, nicht mehr bestehen, sobald wir quantitative Reihenversuche haben, in denen die absorbierte Lichtintensität gemessen ist, und in denen die Variablen: Lichtintensität, Temperatur, Kohlensäurekonzentration, Chlorophyllgehalt der Zelle, Funkenlänge, Funkenabstand usw. in möglichst erschöpfender Weise kombiniert sind. Die überragende Bedeutung der bisher vorhandenen wenigen Versuche dieser Art erweckt den lebhaften Wunsch, daß dieser Weg zu Ende gegangen werden möge. Es gibt wohl keine Kombination von Variablen, die nicht wichtig ist, die nicht Überraschungen erwarten läßt und eine Entscheidung in irgendeiner Frage des Assimilationsmechanismus herbeiführt. Wir glauben, in dieser und den vorangegangenen Abhandlungen eine Reihe von Beispielen dafür gegeben zu haben, wie bedenklich es ist, ein Versuchsergebnis, das unter bestimmten Verhältnissen gewonnen wurde, auf Grund einer unbewußten Festlegung auf eine bestimmte Hypothese auf andere Verhältnisse zu übertragen.

Zur Theorie der Assimilation.

V. Gesamtübersicht.

Von

Kurt Wohl.

(Eingegangen am 1. 7. 37.)

Einheitliche Darstellung der in den vier vorangegangenen Abhandlungen der Reihe behandelten Themen.

In den vorangegangenen vier Abhandlungen[1]) sind einige Fragen der Assimilationstheorie in einer Reihenfolge behandelt, die durch die historische wesentlich mitbestimmt ist. Hier soll eine Übersicht über den Hauptinhalt der Abhandlungen gegeben werden, die die augenblickliche Lage möglichst deutlich macht, ohne in ihrer Ordnung den wirklichen Entwicklungsgang zu wiederholen.

I. Die Theorie der Assimilationseinheit und die Theorie von Franck und Herzfeld.

Die Reduktion eines Kohlensäuremoleküls in grünen Pflanzen erfordert theoretisch mindestens vier Lichtquanten, erfolgt also über mindestens vier Photozwischenprodukte. Bei kleiner Lichtintensität steigt die Assimilation proportional der Intensität an; daraus folgt, daß keine einmal von Kohlensäure aufgenommene Lichtenergie wieder verloren geht, oder daß mit anderen Worten die Lebensdauer der Photoprodukte groß genug ist, um den zeitlichen Abstand der einzelnen Quanten zu überdauern.

Warburg und Negelein[2]) fanden, daß bei der von ihnen gezüchteten Alge Chlorella pyrenoidosa tatsächlich etwa vier von Chlorophyll absorbierte Quanten ein Kohlensäuremolekül unter Freiwerden von einem Molekül Sauerstoff reduzieren. Hier ist also nahezu das gesamte vorhandene Chlorophyll assimilatorisch wirksam (im allgemeinen sind zwischen 100 und 10% wirksam).

---

[1]) „Die Theorie der Assimilationseinheit" (Abhandlung I), „Die Assimilationstheorie von Franck und Herzfeld" (Abhandlung II), „Über die Dunkelreaktionen der Assimilation" (Abhandlung III), „Zum Mechanismus der Assimilationseinheit" (Abhandlung IV), sämtlich in diesem Bande. [2]) Warburg, O. und Negelein, E., Z. physik. Chem. **106** (1923) 191.

Die folgende Deutung dieser Ergebnisse liegt nahe: ein Kohlensäuremolekül ist an ein Chlorophyllmolekül gebunden, das die vier zu seiner Reduktion nötigen Quanten absorbiert. Das vierte Photoprodukt geht in Sauerstoff und Formaldehyd über, und das freigewordene Chlorophyll belädt sich von neuem mit Kohlensäure.

Mit steigender Lichtintensität läßt sich die Assimilationsgeschwindigkeit nicht über einen gewissen Grenzwert erhöhen. Man nimmt an, daß diese Grenze bestimmt ist durch die von der Lichtintensität unabhängige Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen, die sich an die Bildung des vierten Photoproduktes anschließen. Emerson und Arnold[1]) haben nun Algen mit Funken von etwa 10^{-5} Sekunden Dauer belichtet, zwischen denen Dunkelpausen von 0·02 bis 2 Sekunden lagen. Wenn diese Pausen so kurz sind, daß die chemischen Reaktionen, oder, wie man sagt, „die Blackman-Reaktion", nicht zu Ende laufen können, so nimmt die Assimilationsrate pro Funke ab. So fanden sie bei 25° C eine mittlere Reaktionszeit oder Blackman-Periode T von weniger als 0·02 Sekunden. Ein genaueres Verfahren, auf das wir weiter unten zu sprechen kommen, ergab 0·012 Sekunden.

Aus unserem einfachen Assimilationsmodell lassen sich nun einige Voraussagen machen, die das Gemeinsame haben, sämtlich nicht zuzutreffen: 1. Die höchste Sauerstoffmenge, die durch einen Funken entwickelt werden kann, müßte gleich der Zahl der im „Augenblick" des Funkens assimilierbar gebundenen Kohlensäuremoleküle, also ungefähr gleich der Zahl der vorhandenen Chlorophyllmoleküle sein. Nach Emerson und Arnold wird aber durch einen Funken höchstens etwa $^1/_{2500}$ der Chlorophyllmenge an Sauerstoff freigemacht.

2. Bei intensivster Dauerbelichtung müßte ziemlich jedes Chlorophyllmolekül in jeder Blackman-Periode, bei 25° C also in 0·012 Sekunden, ein Kohlensäuremolekül unter Sauerstoffentwicklung reduzieren. Statt dessen wird nach Willstätter und Stoll pro Chlorophyllmolekül höchstens alle 20 bis 30 Sekunden ein Sauerstoffmolekül frei.

3. Die Lichtintensität, bei der die Hälfte der maximalen Sauerstoffmenge entwickelt wird — hier läuft die Assimilations-Intensitätskurve schon stark gekrümmt — müßte nach Gaffron und Wohl[2])

---

[1]) Emerson, R. und Arnold, K., J. Gen. Physiol. **15** (1931) 391 und **16** (1932) 191. [2]) Gaffron, H. und Wohl, K., Naturwiss. **24** (1936) 81.

so groß sein, daß während der BLACKMAN-Periode (0·012 Sekunden) jedes Chlorophyllmolekül im Durchschnitt vier Quanten erhält. Statt dessen erhält es in dieser Zeit, wie GAFFRON und WOHL berechneten, im Mittel etwa 0·002 Quanten. Ein ähnliches Mißverhältnis zeigt sich nach H. KOHN[1]) bei Funkenbeleuchtung zwischen der „Soll"- und „Ist"-Neigung der Kurve, die die Assimilation in Abhängigkeit von der Intensität der Funken (bei großem zeitlichen Abstand der einzelnen Funken) darstellt.

4. Bei der extrem niedrigen Lichtintensität, die WARBURG und NEGELEIN anwandten, dauert es nach GAFFRON und WOHL etwa 50 Minuten, bis ein Chlorophyllmolekül vier Quanten absorbiert hat. So lange müßte es dauern, bis sich der stationäre Zustand eingestellt hat, bei dem durch je vier Quanten ein Sauerstoffmolekül entwickelt wird. Zu Beginn der Belichtung dürfte überhaupt kein Sauerstoff auftreten. (Die mittlere Lebensdauer der Photozwischenprodukte müßte die Größenordnung von Stunden haben, um unter diesen Umständen eine gute Quantenausbeute zu ermöglichen.) Eine solche Induktionsperiode ist aber nicht gefunden worden — allerdings ist nach ihr anscheinend auch nicht ausdrücklich gesucht worden. In Abhandlung II sind zwei reine Versuche zur Entscheidung der Frage vorgeschlagen worden. FRANCK und HERZFELD nehmen gleich uns nach der vorhandenen Literatur an, daß eine Induktionsperiode bei niederer Intensität nicht existiert.

FRANCK und HERZFELD[2]) haben eine Deutung dieser Erscheinungen versucht und bringen als Unterlage ihrer kinetischen Ansätze auch ein genaues Schema der einzelnen chemischen Reaktionsschritte der Assimilation. Wir glauben in Abhandlung II gezeigt zu haben, daß das letztere energetisch unmöglich ist. Das „zu frühe" Umbiegen der Assimilationskurve und den „zu kleinen" Wert für die maximale Assimilationsrate deuten sie in folgender Weise: Es soll bei kleiner Lichtintensität die Assimilation sich ungefähr nach dem von uns anfangs beschriebenen einfachen Mechanismus abspielen (auf die Unterschiede kommen wir gleich zu sprechen). Wenn die Lichtquanten aber rascher aufeinanderfolgen, so wird es immer häufiger geschehen, daß das „BLACKMAN-Photoprodukt", welches nach einer BLACKMAN-Periode von etwa 0·012 Sekunden bei 25° C $O_2 + CH_2O$ abspaltet, während

[1]) KOHN, H., Nature **137** (1936) 706. [2]) FRANCK, J. und HERZFELD, K. F., J. chem. Physics **5** (1937) 237.

dieser Zeit die Energie eines Lichtquants empfängt. Dadurch soll es unter Abspaltung von Radikalen — deren eines *OH* ist — in das Vorprodukt zurückverwandelt und an einer Sauerstoffentwicklung verhindert werden. Die Radikale sollen auf der Fläche des Chloroplasten, auf der das Chlorophyll adsorbiert ist, mit anderen BLACKMAN-Photoprodukten zusammenstoßen und in einer Reaktionsfolge, bei der schließlich die Radikale unverändert wiedererscheinen, auch diese Produkte rückverwandeln. Die so zustande kommende Reaktionskette setzt sich so lange fort, bis die Radikale durch irgendeine Reaktion verbraucht sind. So werden, wenn eines der BLACKMAN-Photoprodukte während seiner Reaktionsperiode von einem Lichtquant getroffen wird, als Folge dieses Ereignisses sehr viele andere an der Sauerstoffentwicklung gehindert. Es genügt also eine kleine Lichtintensität, um ein Umbiegen der Assimilationskurve zu bewirken, und es wird nur ein Bruchteil des nach der Hauptreaktion zu erwartenden Sauerstoffs maximal entwickelt.

Wir glauben gezeigt zu haben, daß eine Reaktionskette der angenommenen Art unmöglich ist, weil unter den vorliegenden Umständen die Radikale sich schneller untereinander zu unwirksamen Molekülen vereinigen, als sie mit den erwähnten Photoprodukten reagieren.

Nach der Theorie von FRANCK und HERZFELD ist die maximale Assimilation in Funkenlicht durch die Länge einer Reaktionskette bestimmt, die die sauerstoffentwickelnden BLACKMAN-Photoprodukte zerstört. Mit steigender Temperatur muß diese kürzer werden und muß folglich die Assimilationsrate ziemlich stark zunehmen. Nach den Versuchen von EMERSON und ARNOLD kann aber die Zunahme, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nur gering sein.

Die Induktionsperiode bei kleiner Lichtintensität schließlich glauben die Autoren durch ein Reaktionsschema beseitigt zu haben, in dem bereits durch das erste Lichtquant ein halbes Sauerstoffmolekül entwickelt wird — das andere halbe Sauerstoffmolekül wird nach dem dritten Lichtquant frei. Das konkrete Beispiel, das die Autoren für eine solche Reaktion gegeben haben, ist wie gesagt energetisch nicht möglich, und auch vom kinetischen Standpunkte sind Bedenken gegen eine Reaktion zu erheben, in der ein halbes Sauerstoffmolekül entwickelt wird. Ganz abgesehen davon wird jedoch die Induktionsperiode durch diese Annahme gar nicht beseitigt; sie wird nur auf die Hälfte herabgesetzt und kehrt ihr Vorzeichen um: Es würde mit

dieser Annahme anfangs doppelt so viel Sauerstoff entwickelt werden wie im stationären Zustand. Dagegen liefert das Franck-Herzfeldsche Reaktionsschema als neue Erscheinung eine Induktionsperiode der vollen Länge für den assimilatorischen Quotienten, d. h. für das Verhältnis der absorbierten Kohlensäure zum entwickelten Sauerstoff. Auch für die Existenz einer solchen Induktionsperiode gibt es in der Literatur keinen Anhalt. Die erwähnten reinen Versuche müssen in diesem Punkt die Entscheidung bringen.

Um das Fehlen einer Induktionsperiode zu erklären, muß ein Weg beschritten werden, der dem von Franck und Herzfeld eingeschlagenen entgegengesetzt ist: Eine Abänderung des Reaktionsschemas kann sie nicht beseitigen, eine der Assimilation entgegenwirkende Reaktionskette beeinflußt sie nicht.

Dagegen wird die Induktionsperiode um Größenordnungen verkleinert, wenn man die Annahme macht, daß die von sehr vielen Chlorophyllmolekülen absorbierten Lichtquanten einem einzigen Kohlensäuremolekül zugeführt werden. Wenn man mit Gaffron und Wohl annimmt, daß etwa 2000 Chlorophyllmoleküle eine „Wirkungseinheit der Assimilation z" bilden, die einen „Reduktionsort", an den Kohlensäure gebunden ist, mit Quanten beliefern, so vermindert sich die Zeit, in der vier Quanten zu einem Kohlensäuremolekül gelangen — und das ist die Induktionsperiode — auf $^1/_{2000}$ der bisher angenommenen. Damit wird die Induktionsperiode unbeobachtbar klein — und darf zugleich angenommen werden, daß die Photozwischenprodukte, die sich bisher jeder chemischen Analyse entzogen haben, in wenigen Sekunden zerfallen.

Die Theorie der Assimilationseinheit erklärt außer dieser „Tatsache Nr. 4" auch die „Tatsachen Nr. 1 bis 3", die mit dem einfachen Chlorophyll-Kohlensäuremodell der Assimilation nach S. 210 und 211 in Widerspruch stehen: Die halbe maximale Assimilationsgeschwindigkeit ist erreicht, wenn ein Kohlensäuremolekül während einer Blackman-Periode vier Lichtquanten empfängt. Gibt es eine Wirkungseinheit von $z = 2000$ Chlorophyllmolekülen, so reicht hierfür nach Gaffron und Wohl eine Lichtintensität hin, bei der ein Chlorophyllmolekül in einer Blackman-Periode nur $^4/_{2000} = 0{\cdot}002$ Quanten absorbiert (Nr. 3).

Ist die Zahl der Reduktionsorte um den Faktor $Z = 2500$ kleiner als die Zahl der Chlorophyllmoleküle, so kann ein Funken nach Emerson und Arnold auch nur höchstens den 2500. Teil der Chlorophyllmole-

küle an Kohlensäure reduzieren (Nr. 1). (Die genannten Zahlen entsprechen einem Wirkungsgrad des Chlorophylls von $z/Z = 2000/2500 = 0{\cdot}8$.) Bei Dauerbelichtung wird maximal pro Reduktionsort, also pro 2500 Chlorophyllmoleküle, während der BLACKMAN-Periode T ein Sauerstoffmolekül entwickelt. Auf ein einziges Chlorophyllmolekül kommt also nach EMERSON und ARNOLD alle $T \cdot 2500$ Sekunden ein entwickeltes Sauerstoffmolekül. Da empirisch bei 25° C $TZ = T \cdot 2500 = 30$ Sekunden ist, folgt für T der obengenannteWert 0·012 Sekunden (Nr. 2). Dieser Wert stimmt ungefähr mit dem überein, den EMERSON und ARNOLD durch Verkürzung der Funkenabstände fanden.

Die im letzten Absatz gegebene Deutung der „Tatsachen Nr. 1 und 2" ist an sich unabhängig von der Frage, ob die Tatbestände Nr. 3 und 4 vorliegen oder nicht. Sie enthält nämlich nur eine Aussage über eine „mengenmäßige Assimilationseinheit Z", d. h. über das bloße Zahlenverhältnis von Chlorophyllmolekülen und Reduktionsorten, nicht aber über ihr Zusammenwirken. Nach EMERSON sollte die Zahl der energetisch mit einem Reduktionsort gekuppelten Chlorophyllmoleküle z nahe bei 1 liegen. Nach GAFFRON und WOHL hat die Wirkungseinheit z dieselbe Größenordnung wie die Mengeneinheit Z.

II. Das kinetische und optische Modell der Assimilationseinheit.

Es scheint, wie in Abhandlung IV näher ausgeführt wird, daß sich der Mechanismus einer solchen Wirkungseinheit mit den üblichen Prinzipien der Reaktionskinetik erklären läßt. Man muß dazu annehmen, daß nahezu jedes Chlorophyllmolekül mit einem „Überbringermolekül" belegt ist, das, wenn das Chlorophyll ein Lichtquant absorbiert, im angeregten Zustande abdissoziiert, zum Reduktionsort hinüberdiffundiert und dort seine Energie an Kohlensäure und dessen Umwandlungsprodukte abgibt[1]).

Nach dieser Vorstellung wird ein molekularkinetischer zeitverbrauchender Vorgang in einen Prozeß eingeschaltet, der bisher als unendlich schnell verlaufend angesehen wurde: in den Übergang der von Chlorophyll absorbierten Lichtenergie auf Kohlensäure und dessen Umwandlungsprodukte. Wir nennen die mittlere Dauer dieses Vorganges die Photoperiode. Es scheint nach unserer Rechnung möglich zu sein, daß sie mehr als 10mal kleiner ist als die von EMERSON und

[1]) Daß es Vorteile haben kann, für die Übertragung der vier Quanten auf CO_2 einen Sensibilisierungsmechanismus anzunehmen, hat H. GAFFRON, Biochem. Z. **264** (1933) 251, auf Grund von Versuchen in vitro vermutet.

Arnold bei 25° C gefundene Blackman-Periode von 0·012 Sekunden. Mit sinkender Temperatur nimmt die Photoperiode, die eine mittlere Diffusionszeit ist, nur sehr wenig zu, die Blackman-Periode als eigentliche chemische Reaktionszeit aber stark, so daß die mögliche Spanne zwischen beiden immer größer wird.

Bei Dauerbelichtung macht sich die Photoperiode überhaupt nicht bemerkbar, da eine stationäre Konzentration von angeregten Zwischenmolekülen aufrecht erhalten wird. Bei Funkenversuchen wächst nach einem „unendlich" kurzen Lichtblitz die Zahl der pro Zeiteinheit auf die Reduktionsorte übertragenen Energiequanten von Null schnell auf einen Maximalwert an, um dann in einer Kurve wieder abzusinken, deren mittlere Breite etwa die Photoperiode ist. Solange die Funkendauer klein gegen die Photoperiode ist, kommt es auf die Dauer der ersteren gar nicht an, sondern nur auf die Menge der absorbierten Lichtquanten, wie es auch den Versuchen von Emerson und Arnold entspricht. Ist die Photoperiode, wie es möglich zu sein scheint, klein gegen die Blackman-Periode, so tritt sie normalerweise auch bei Funkenversuchen nicht in Erscheinung.

Es ist jedoch auch ein völlig anderer Mechanismus der Assimilationseinheit denkbar, bei dem die Photoperiode wieder gänzlich verschwindet und die Lichtabsorption und Kohlensäureaktivierung praktisch zeitlich zusammenfallen: Es könnte die Wirkungseinheit ein einheitlicher Absorptionskörper aus rund 2500 Chlorophyllmolekülen sein, der einen Reduktionsort enthält. Dann würde ein Lichtquant, das an irgendeiner Stelle der Einheit absorbiert wird, durch diese fluktuieren, mit dem Reduktionsort in Berührung kommen und dort von Kohlensäure oder seinen Umwandlungsprodukten abgefangen werden. Das ist das Modell der optischen Wirkungseinheit, das Gaffron und Wohl vorgeschlagen haben.

Nach Delbrück müßte dieser Absorptionskörper, um einen praktisch verlustlosen Übergang der absorbierten Energie von einem Chlorophyllmolekül zu anderen zu ermöglichen, so gebaut sein, daß die Chlorophyllmoleküle wie Scheiben aufeinander geschichtet sind, und zwar in der Weise, daß sich die Absorptionszentren unmittelbar berühren und in gerader Linie übereinander liegen. Die Existenz eines solchen Chlorophyllkörpers in der Zelle wäre wahrscheinlich gemacht, wenn gezeigt werden könnte, daß er auch im reinen Chlorophyllkristall vorhanden ist. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß sich das experimentell prüfen läßt.

Der Umstand, daß sich zwei ganz verschiedene Modelle der Assimilationseinheit angeben lassen, die, soweit wir sehen, nicht im Widerspruch zur Erfahrung stehen, zeigt unseres Erachtens, daß der Begriff der Assimilationseinheit ein naturgemäßer ist.

Ob sich eine Entscheidung eher durch Assimilationsversuche oder durch Prüfung der physikalischen Grundlagen der Modelle erbringen läßt, ist im Augenblick nicht zu sagen; das kinetische Modell läßt es möglich erscheinen, daß man die Assimilation bei niederer Lichtintensität auch durch Zugabe einer Fremdsubstanz hemmen kann, die nicht auf Oberflächen adsorbiert zu werden pflegt, aber dafür als Acceptor in Lösung wirkt und die Anregungsenergie des A'-Moleküls übernimmt, bevor sie an einen Reduktionsort abgegeben ist.

III. Die zeitliche Reihenfolge von Photoakten und Dunkelreaktionen.

Wir wenden uns nun der Frage zu, wie die vier Photoakte und die zeitverbrauchenden chemischen Reaktionen bei der Assimilation zusammenwirken. Für die Assimilation bei Dauerbelichtung ist das Zusammenspiel der vier Photoakte mit „der Blackmanschen Reaktion“ von Gaffron und Wohl beschrieben worden. In Abhandlung I wird die formelmäßige Darstellung nachgeholt. Das Wesentliche ist, daß die Reduktionsorte bei niederer Lichtintensität zu je 25% mit Kohlensäure und den drei ersten Photoprodukten belegt sind, während bei sehr hoher Intensität das vierte, seinerseits photochemisch inaktive Produkt oder seine inaktiven chemischen Folgeprodukte nahezu sämtliche Reduktionsorte besetzt halten. Unter diesen Folgeprodukten kann sich auch der freie, noch nicht wieder mit assimilationsfähiger Kohlensäure belegte Reduktionsort befinden.

Grundsätzlich braucht das langsam weiterreagierende Photoprodukt nicht das vierte zu sein; die geschwindigkeitsbestimmende langsamste chemische „Dunkelreaktion“ kann mit anderen Worten irgendwo zwischen dem ersten und vierten Photoakt liegen. Auch können, wie Franck und Herzfeld annehmen, mehrere langsame Dunkelreaktionen durch Photoakte voneinander getrennt sein. Durch Versuche mit kontinuierlicher Beleuchtung läßt sich das ohne weiteres nicht entscheiden. Doch muß sich an die Bildung des vierten Photoproduktes auf alle Fälle eine chemische Reaktion, die natürlich nicht die langsamste zu sein braucht, nämlich die Wiederanlagerung von Kohlensäure an den Reduktionsort anschließen.

Dagegen macht es sich, wie in Abhandlung I dargelegt, bei *Versuchen mit Funkenlicht* bemerkbar, wenn chemische Dunkelvorgänge durch Photoakte voneinander getrennt sind, sofern die mittlere Laufzeit der chemischen Vorgänge größer als die Funkendauer von 10^{-5} Sekunden bzw. die Photoperiode von $\sim 10^{-3}$ Sekunden oder mit diesen Zeitlängen vergleichbar ist. Nehmen wir den extremen Fall, daß auf jeden Photoakt eine relativ langsame chemische Reaktion folgt, so kann *ein* Funke an jedem Reduktionsort höchstens *einen* Photoschritt vollziehen, da das Produkt, solange es nicht chemisch zu Ende reagiert hat, auf weitere Quanten nicht anspricht. Da nur einer der vier Photoschritte die Entwicklung eines Sauerstoffmoleküls im Gefolge hat — oder nach FRANCK und HERZFELD zwei Schritte die Entwicklung von je einem halben Sauerstoffmolekül — so beträgt die Zahl der maximal durch einen Funken entwickelten Sauerstoffmoleküle nur $^1/_4$ der Zahl der Reduktionsorte. Das ist in der Sprache der Abhandlung I der „1-1-1-1-Quantenfall". Nimmt man dagegen an, daß in der Zeit von 10^{-5} Sekunden ein Kohlensäuremolekül bei hinreichender Funkenintensität vier Quanten verarbeiten kann, so können durch einen Funken ebenso viele Sauerstoffmoleküle freigemacht werden, wie Reduktionsorte vorhanden sind; das wäre der „4-Quantenfall".

Wenn empirisch die Zahl der durch einen Funken maximal entwickelten Sauerstoffmoleküle gleich $^1/_{2500}$ der Chlorophyllmoleküle ist, so ist die Zahl der Reduktionsorte im 1-1-1-1-Quantenfall gleich $^1/_{625}$, im 4-Quantenfall gleich $^1/_{2500}$ der Chlorophyllmoleküle, oder die Mengeneinheit der Assimilation einmal gleich 625, einmal gleich 2500. Wenn nun in intensivem Dauerlicht bei 25° C pro Chlorophyllmolekül maximal alle $T \cdot Z \approx 30$ Sekunden ein Sauerstoffmolekül entwickelt wird, so ergibt sich für den 1-1-1-1-Quantenfall eine totale BLACKMAN-Periode von 0·048 Sekunden, für den 4-Quantenfall wie bisher eine von 0·012 Sekunden. Im ersteren Falle besteht die totale BLACKMAN-Periode wie gesagt aus vier einzelnen Perioden, von denen jedoch eine möglicherweise die drei anderen weitaus überwiegt.

Durch Verkürzung der Funkenabstände ist es nun nicht leicht zu entscheiden, ob bei intensiver Funkenbelichtung mit großem Funkenabstand an jedem Reduktionsort eine Reaktionsperiode von 0·012 Sekunden (4-Quantenfall oder 1-1-1-1-Quantenfall mit vier gleichen BLACKMAN-Perioden) oder an jedem vierten eine von 0·048 Sekunden (1-1-1-1-Quantenfall mit *einer* stark überwiegenden

Blackman-Periode) abläuft. Hierzu wären Präzisionsversuche über die Abstandsverkürzung bei Sättigungsintensität der Funken notwendig, die es bisher nicht gibt.

Zwischen den genannten Extremfällen liegen die 3-1-, 2-2- und 2-1-1-Quantenfälle als Übergänge. Um die grundsätzliche Klarstellung zu erleichtern, schließen wir sie hier aus der Betrachtung aus. Dann erweisen sich der 1-1-1-1- und 4-Quantenfall als wesentlich verschieden in der Art des Assimilationsanstieges mit der Funkenintensität bei großem Funkenabstand im Gebiet hoher Intensität. Bei niederer Intensität nämlich, wo in der Mehrzahl aller Fälle ein Reduktionsort durch einen einzigen Funken überhaupt kein Lichtquant erhält, sind beide Fälle identisch. Bei höherer Intensität steigt die Assimilation im 1-1-1-1-Quantenfall an, bis praktisch jeder Reduktionsort 1 Quant erhalten hat, im 4-Quantenfall dagegen, bis er 4 erhalten hat. So ist im letzteren Falle der Anstieg bei hoher Intensität weniger abgeflacht. Die Versuche von Emerson und Arnold sprechen zugunsten des 4-Quantenfalles — dagegen hat Kohn (siehe „Tatsache Nr. 3 auf S. 210) aus der Neigung der Assimilations-Funkenintensitätskurve einen unteren Grenzwert für die Wirkungseinheit der Assimilation z von 360 berechnet, der besser zu dem 1-1-1-1-Quantenfall paßt. Eine Bestimmung des wahrscheinlichsten Wertes von z nach dieser Methode wäre interessant.

Wenn unter der Voraussetzung der optischen Assimilationseinheit die hypothetischen Blackman-Perioden zwischen den einzelnen Photoakten etwa gleich der Funkendauer sind, so befinden wir uns im Übergangsgebiet zwischen den extremen Quantenfällen. Denn es wird dann entsprechend den Wahrscheinlichkeitsgesetzen häufig geschehen, daß eine chemische Reaktion schon vollendet ist, wenn der Funke noch leuchtet, so daß ein weiteres Lichtquant ausgenutzt werden kann. Wenn die hypothetischen Blackman-Perioden nicht gerade alle ziemlich gleich lang sind, so müßte man dann durch Erhöhung der Funkendauer aus dem 1-1-1-1-Quantenfall in den 4-Quantenfall übergehen. Die Folge wäre eine Steigerung der Assimilation pro Funke bis zum Vierfachen. Die bisherige Variation der Funkenlänge bei konstanter Lichtmenge des Funkens hat nach Emerson und Arnold keine Änderung der Assimilation ergeben. Das macht wieder den 4-Quantenfall wahrscheinlich.

Zur wirklichen Aufklärung der Verhältnisse wären folgende Versuche geeignet: Es müßte ein Funke von solcher Lichtstärke, daß

eine weitere Steigerung die Assimilation nicht mehr erhöht, in der Weise variiert werden, daß seine Dauer bei konstanter Intensität verlängert wird, also die Lichtmenge steigt, und zwar wäre eine Verlängerung bis zur Größe der Funkenabstände in den EMERSON- und ARNOLDschen Versuchen erwünscht. Wenn keine „Mikro-BLACKMAN-Perioden" zwischen den Photoakten liegen, die mit der Funkendauer kommensurabel sind, so müßte eine solche Funkenverlängerung über ein größeres Gebiet wirkungslos sein. Das Kennzeichen, daß eine Steigerung der Assimilation durch Funkenverlängerung auf einem Übergang zwischen den verschiedenen „Quantenfällen" beruht, würde darin liegen, daß eine weitere Verlängerung der Funkendauer wieder wirkungslos oder weniger wirksam sein würde, bis schließlich, wenn die Länge der „Funkendauer" die große BLACKMAN-Periode überschritten hätte, die Assimilation pro „Funke" der „Funkendauer" einfach proportional werden würde.

Mit dem Übergang vom 1-1-1-1- in den 4-Quantenfall durch wachsende Funkenlänge müßte gleichzeitig der kritische Funkenabstand, bei dem die Assimilation z. B. die Hälfte derjenigen bei großem Funkenabstand beträgt, bis etwa auf das Vierfache steigen. Denn bei kurzen Funken findet die große BLACKMAN-Reaktion nach S. 217 nur an jedem vierten Reduktionsort statt, bei langen Funken aber an jedem.

Mit sinkender Temperatur nimmt die Dauer der einzelnen hypothetischen BLACKMAN-Perioden zu, und zwar wahrscheinlich in verschiedener Weise. Dieselbe Wirkung wird eine Zugabe von HCN haben. Auf diese Weise würde man eine äußerst schnelle Reaktion in den Bereich der Funkendauer rücken können, während andererseits eine weitere Temperatursteigerung die Erfassung relativ langsamer Reaktionen nach diesem Verfahren begünstigen würde.

Es wäre demnach zu prüfen, ob die maximale Assimilation pro Funke im Falle eines großen Funkenabstandes bei gewissen Funkenlängen, Temperaturgraden und HCN-Gehalten eine Abhängigkeit von einer beliebigen dieser Variablen zeigt, die bei anderen Werten der betreffenden Variablen nicht oder weniger vorhanden ist.

Wenn wir das kinetische Modell der Assimilationseinheit annehmen, so ist die Variation der Funkendauer wirkungslos, solange diese klein gegen die Photoperiode ist. Die Photoperiode selbst ist als Diffusionsreaktion wahrscheinlich gegen Temperaturänderungen und wohl auch gegen HCN-Zugabe unempfindlich, so daß sich im übrigen

wenig ändert. Man erkennt, daß ein großes experimentelles Arbeitsprogramm durchzuführen wäre, bevor man in diesen Fragen Klarheit erlangt und weiter gehen kann. Wir operieren vorläufig mit der Annahme, die uns als die einfachste erscheint, daß chemische Reaktionen von mehr als etwa 10^{-6} Sekunden mittlerer Laufzeit überhaupt nur nach dem vierten Photoakt auftreten, wie es dem 4-Quantenfall entspricht.

IV. Die Blackmansche Reaktion.

a) Der anormale Gang des Temperaturkoeffizienten; die monomolekulare und bimolekulare Blackman-Reaktion; die Smithsche Gestalt der Assimilationskurve.

„Die Blackmansche Reaktion" (siehe Abhandlung III), d. h. die Summe von Dunkelreaktionen, die die Assimilationsgeschwindigkeit bei intensiver Dauerbelichtung begrenzen, zeigt im Gebiet tiefer Temperatur nach O. Warburg[1]), Emerson und Green[2]) u. a. eine anormal große Temperaturabhängigkeit und einen gleichfalls anormalen Rückgang des Temperaturkoeffizienten mit steigender Temperatur. Wir legen den folgenden Betrachtungen die Beobachtungen der genannten Autoren an der Alge Chlorella pyrenoidosa zugrunde, die Emerson und Arnold (loc. cit.) auch bei Funkenlicht näher untersucht haben. Der Absolutwert einer Reaktionsgeschwindigkeit ist nun gleich der Zahl der a priori vorhandenen Reaktionsgelegenheiten pro Sekunde, multipliziert mit einem Faktor, der angibt, wie viele dieser Reaktionsgelegenheiten wirklich zur Reaktion ausgenutzt werden. Der letztere Faktor ist in erster Näherung um so kleiner, je größer die Aktivierungsenergie A der Reaktion ist, wie es durch den Boltzmannschen Faktor $e^{-A/RT}$ beschrieben wird. Die Aktivierungsenergie ihrerseits wird aus dem Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten k nach der Gleichung $d \ln k/dT = A/RT^2$ ermittelt. Ceteris paribus ist demnach eine Reaktionsgeschwindigkeit um so kleiner, je größer ihr Temperaturkoeffizient ist.

Wäre nun die bei tiefer Temperatur maßgebende Blackmansche Reaktion eine bimolekulare, so würde sie nach dem beobachteten Temperaturkoeffizienten geologische Zeiträume statt des Bruchteils einer Sekunde erfordern. Demnach muß es sich um eine monomolekulare Reaktion handeln, an der höchstens noch das allgegenwärtige

[1]) Warburg, O., Biochem. Z. **100** (1919) 230. [2]) Emerson und Green, J. General Physiol. **17** (1934) 817.

Wasser beteiligt sein kann. Der anormale Gang des Temperaturkoeffizienten läßt sich nun durch das Zusammenspiel dieser stark temperaturabhängigen monomolekularen Reaktion mit einer wenig temperaturabhängigen bimolekularen erklären. Da die Zahl der Reaktionsgelegenheiten bei bimolekularen Reaktionen viel kleiner ist als bei monomolekularen in Lösung, so sind die Absolutwerte der Reaktionsgeschwindigkeiten von gleicher Größenordnung, wenn die Aktivierungsenergie der bimolekularen sehr viel kleiner ist als die der monomolekularen Reaktion. Das Zusammenspiel gründet sich auf die Voraussetzung, daß die Assimilation auf einer gegebenen Zahl von Plätzen, den Reduktionsorten, stattfindet. Auf jedem dieser Plätze müssen sich die beiden Reaktionen nacheinander vollziehen, so daß die beobachtete Blackman-Periode einfach gleich der Summe der beiden mittleren Reaktionsperioden ist. Bei tiefer Temperatur überwiegt nun die monomolekulare Periode, sie nimmt aber mit steigender Temperatur so stark ab, daß bei hoher die bimolekulare Periode länger ist. Der beobachtete Temperaturkoeffizient ist somit bei tiefer Temperatur nahe gleich dem großen der monomolekularen, bei hoher gleich dem kleinen der bimolekularen Reaktion.

O. Warburg fand nun weiter, daß die Assimilation bei kleiner Kohlensäurekonzentration und hoher Lichtintensität viel langsamer verläuft als bei hoher Konzentration, daß aber überraschenderweise der Temperaturkoeffizient der Assimilation in beiden Fällen trotzdem praktisch der gleiche ist.

Folgendes Reaktionsschema vermag die Tatsachen zahlenmäßig wiederzugeben (Abhandlung III):

$$X_4 \xrightarrow{-O_2} X_5 \underset{-CO_2}{\overset{+CO_2}{\rightleftarrows}} X_6 \xrightarrow{-CHO_2} X_0 .$$

Das vierte Photoprodukt X_4 entwickelt in einer bimolekularen Reaktion mit einem beweglichen Enzym[1]) den Sauerstoff. Aus Gründen, auf die wir später zu sprechen kommen, nehmen wir an, daß Form-

[1]) Die Annahme eines beweglichen Enzyms findet sich z. B. bei Burk, D. und Lineweaver, H., Cold Spring Harbor Symp. on Quantit. Biol. **3** (1935) 165, und Briggs, G. E., Biol. Rev. **10** (1935) 460, neuerdings auch bei Gaffron, H., Naturwiss. **25** (1937) 460. Gaffron nimmt an, daß das Enzym freiwillig mit atmosphärischem Sauerstoff bis zu einem Gleichgewicht eine Verbindung bildet; diese Verbindung hat bei ihm ganz andere assimilatorische Funktionen zu erfüllen als die weiter unten eingeführte freiwillig zerfallende Verbindung zwischen Enzym und Assimilationssauerstoff.

aldehyd noch am Reduktionsort verbleibt[1]). An X_5 lagert sich Kohlensäure bis zu einer konzentrationsabhängigen Gleichgewichtsmenge an. Das Gleichgewicht stellt sich schnell ein und ist mäßig temperaturabhängig. In einer monomolekularen Reaktion verdrängt Kohlensäure nun den Formaldehyd vom Reduktionsort[1]) und geht dabei in die für Lichtquanten empfangsbereite Form X_0 über. Auch der kohlensäurebeladene Reduktionsort X_0 steht mit der Kohlensäure der Lösung im Gleichgewicht, so daß je nach der Konzentration der Kohlensäure ein Teil der Reduktionsorte unbesetzt ist. Nach SMITH[2]) entspricht die Gestalt der Assimilationskurven vielfach nicht genau dem Typus der Reaktionsschemata bei BURK und LINEWEAVER, BRIGGS, GAFFRON und WOHL und uns. Nach Abhandlung III läßt sich die SMITHsche Kurvenform durch eine Verlängerung der BLACKMAN-Reaktion mit zunehmender Assimilationsgeschwindigkeit bis zu einem Grenzwert erklären. Eine solche Veränderlichkeit der BLACKMAN-Reaktion kann so zustande kommen, daß ein Endprodukt der Assimilation teilweise rückreagiert, bevor es weiter verarbeitet wird. Da die Beobachtungen von SMITH sich auf höhere Temperaturen beziehen, bei denen die bimolekulare Reaktion der Sauerstoffabspaltung überwiegt, so müßte diese Reaktion in gewissem Grade reversibel verlaufen, etwa in der Weise, daß der Assimilationssauerstoff zunächst auf das Enzym übergeht und diese Verbindung, bevor sie zerfällt, teilweise rückreagiert.

b) Der anormal hohe Temperaturkoeffizient bei tiefer Temperatur: unmittelbare Bildung von Glucose am Reduktionsort.

Die relativ hohe Geschwindigkeit der BLACKMAN-Reaktion bei tiefer Temperatur in Verbindung mit ihrem hohen Temperaturkoeffizienten ist nun aber auch für eine gewöhnliche monomolekulare Reaktion unmöglich. Normalerweise würde zu dem beobachteten Temperaturkoeffizienten eine monomolekulare BLACKMAN-Periode von einigen 100000 Jahren und nicht von einem Bruchteil einer Sekunde passen. Eine so ungeheure Beschleunigung einer Reaktion mit hohem Temperaturkoeffizienten gegenüber dem Normalfall kann eintreten, wenn bei der Reaktion gleichzeitig eine größere Anzahl von chemischen Bindungen gelöst werden und die getrennten Gruppen dadurch die Möglichkeit zu einer freien Rotation erhalten. In ihrer Deutung der Denaturierungsgeschwindigkeit von Eiweißmolekülen

[1]) Siehe Anmerkung 1 auf S. 224. [2]) SMITH, E. L., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **22** (1936) 504.

haben STEARN und EYRING[1]) hierfür die sogenannte Hydroxylbindung oder lange Wasserstoffbindung herangezogen, die auf einer Art Dipolanziehung zwischen einer Hydroxyl- oder Aminogruppe und einer anderen Gruppe dieser Art oder anderweitig gebundenem Sauerstoff oder Stickstoff beruht.

Wenn wir diese Theorie zur Deutung der anormalen Verhältnisse bei der Assimilation heranziehen wollen, so ergibt sich zwanglos die Auffassung, daß die BLACKMAN-Reaktion in einer Ablösung eines ganzen Glucosemoleküls vom Reduktionsort besteht. Stellt man für die Bindung der fünf Hydroxylgruppen der Glucose die üblichen Zahlen für die lange Hydroxylbindung in Rechnung und nimmt für die Aldehydgruppe eine normale chemische Bindung an, so ergibt sich theoretisch die richtige Absolutgeschwindigkeit der BLACKMAN-Reaktion.

Es wäre nun an sich möglich, daß sechs Reduktionsorte nebeneinander lägen, die je eine Gruppe von der Oxydationsstufe des Formaldehyds produzierten, worauf diese sich zu Glucose zusammenschlössen und gemeinsam abdissoziierten. Das ist ein Reaktionsschema mit sechs simultanen vierstufigen Photoreaktionen, an die sich eine gemeinsame monomolekulare Dunkelreaktion anschließt. Man kann jedoch durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen beweisen, daß in diesem Falle bei kleiner Lichtintensität zur Reduzierung eines Kohlensäuremoleküls nicht 4, sondern 6·7 Lichtquanten nötig wären. Da WARBURG und NEGELEIN fanden, daß 3·8 bis 5·1 Quanten gebraucht werden, ist dieses Modell falsch.

Somit muß angenommen werden, daß an einem Reduktionsort sukzessive das ganze Glucosemolekül gebildet wird. Die bereits gebildeten Formaldehydgruppen werden dann auf Nachbargruppen des Reduktionsortes, die zur Hydroxylbindung befähigt sind, abgeschoben. Nach Bildung der sechsten Gruppe kann sich aber dieser Vorgang nicht wiederholen, etwa weil nur fünf solcher Nachbargruppen vorhanden sind, und daher ist zur Freimachung des Reduktionsortes eine Lösung aller sechs Bindungen nötig. Da fünf zur Hydroxylbindung befähigte Gruppen nebeneinander wohl nur auf Eiweißmolekülen zu finden sind, müßte der Reduktionsort auf einem solchen liegen. Nach neueren Untersuchungen von HUGGINS[2]) und WRINCH[3]) kommen solche Häufungen von O- und N-Gruppen in allen Eiweißmolekülen vor.

[1]) STEARN, A. E. und EYRING, H., J. chem. Physics **5** (1937) 113. [2]) HUGGINS, M. L., Nature **139** (1937) 550. [3]) WRINCH, D. M., Proc. Roy. Soc. London (A) **160** (1937) 59.

Es ist am einfachsten, den ganzen 24-Quantenprozeß der Glucosebildung so aufzufassen, daß nach je vier Photoakten die Sauerstoffentwicklung, Abschiebung der Formaldehydgruppe und Anlagerung von Kohlensäure sich rasch vollziehen, während nach dem 24. Photoakt die Sauerstoffentwicklung ein Enzym erfordert, Kohlensäure nicht an den Reduktionsort gelangen kann und sich daher bis zu einem Gleichgewicht an die sechste Glucosegruppe oder neben den Reduktionsort anlagert, und daß das System durch eine monomolekulare Verdrängungsreaktion in den Grundzustand Reduktionsort · Kohlensäure übergeht. Mit anderen Worten gilt das auf S. 221 angegebene Reaktionsschema der Blackman-Reaktion nur für die Glucoseablösung, und X_5 und X_6 stellen mit Glucose, nicht mit Formaldehyd belegte Reduktionsorte dar[1]).

Gegen die Dauer der Emerson- und Arnoldschen Funken verlaufen die nach jedem vierten Photoakt stattfindenden „kleinen Blackman-Reaktionen" langsam (siehe weiter unten), so daß sich für die Funkenversuche bei großem Funkenabstand nichts ändert: Nach wie vor kann durch einen kurzen Funken maximal ein Sauerstoffmolekül an einem Reduktionsort entwickelt werden. Daher bleibt die aus der Beobachtung folgende Größe der Assimilationseinheit Z bzw. z (siehe S. 214) ungeändert. Im stationären Zustand der Funkenbelichtung mit hoher Intensität und großem Abstand spielt sich nun aber nur an jedem sechsten Reduktionsort die „große Blackman-Reaktion" ab. Infolgedessen muß diese, um die gleiche Wirkung zu tun, sechmal so langsam verlaufen, als bisher angenommen wurde. Die Blackman-Periode wird bei 25° also gleich etwa $0{\cdot}012 \cdot 6 = 0{\cdot}07$ Sekunden. Der Vergleich mit der maximalen Assimilation bei Dauerbelichtung führt zu dem gleichen Wert (siehe S. 214).

Die Funkenversuche gewinnen nach dieser Vorstellung ein besonderes Interesse: Es erscheint nämlich ausgeschlossen, daß die nach jedem vierten Photoakt stattfindenden kleinen Blackman-Reaktionen in kürzerer Zeit als 10^{-5} verlaufen, da sie die bimolekulare Reaktion der Kohlensäureanlagerung mit umfassen. Rechnet man

[1]) Der Befund von O. Warburg, wonach der abnorm hohe „Glucose-Temperaturkoeffizient" auch bei kleiner Kohlensäurekonzentration besteht, macht unseres Erachtens die Annahme unvermeidlich, daß die Kohlensäure an der monomolekularen Reaktion der Glucoseablösung beteiligt ist. Dann bleibt für die bimolekulare Reaktion nur die Sauerstoffabspaltung übrig, wie es dem Schema auf S. 221 entspricht.

mit der optischen Assimilationseinheit, so muß also die Dauer der kurzen BLACKMAN-Perioden durch wachsende Länge der Funken (Hellzeiten) überholt werden können. Wenn nun aber jede sechste BLACKMAN-Periode viel länger ist als die übrigen, so *muß* bei Verlängerung der Dauer von höchst intensiven „Funken" unter Erhaltung ihrer Intensität bis in die Größenordnung der großen BLACKMAN-Periode die Assimilation pro Funke sehr stark, äußerstens um den Faktor 6 zunehmen — um dann vorübergehend unabhängig oder weniger abhängig von einer weiteren Verlängerung der Funkendauer zu werden (siehe S. 219). Gleichzeitig mit der Steigerung der maximalen Assimilation um den Faktor 6 muß der kritische Funkenabstand, bei dem die Assimilation pro Funke auf etwa die Hälfte derjenigen bei sehr großem Funkenabstand gesunken ist, nach S. 219 um den gleichen Faktor zunehmen.

Hätten wir für die Versuche von EMERSON und ARNOLD den 1-1-1-1-Quantenfall vorausgesetzt, so könnte der Übergang in den 24-Quantenfall eine Assimilationssteigerung um äußerstens den Faktor 24 erbringen.

Im Falle des kinetischen Modells ist es nicht so sicher, daß die kleinen BLACKMAN-Perioden lang gegen die Photoperiode Θ sind. Daher kann bei hoher Intensität vielleicht pro Reduktionsort und Funke im Mittel mehr als 1 Sauerstoffmolekül entwickelt werden. Es ist jedoch besonders im Gebiet tiefer Temperatur wahrscheinlich, daß diese Perioden *nicht klein gegen den fünften Teil* der Photoperiode sind. Daher dürften hier durch höchst intensive Funken *nicht alle* 6 Sauerstoffmoleküle pro Reduktionsort und Funke entwickelt werden. Wenn aber die Zahl der pro Funke gebildeten Sauerstoffmoleküle zwischen 1 und 6 liegt, sollte sie wegen der Temperaturabhängigkeit der kleinen BLACKMAN-Perioden mit steigender Temperatur zunehmen. Nach den Versuchen von EMERSON und ARNOLD kann diese Zunahme, sofern sie überhaupt vorhanden ist, nur gering sein. Somit wäre bei Annahme des kinetischen Modells in der hier besprochenen Form zur Zeit der wahrscheinlichste Schluß, daß die kleinen BLACKMAN-Perioden lang gegen die Photoperiode sind.

Wir glauben so zu einem Bilde gelangt zu sein, das die vorhandenen Beobachtungen erklärt und das in den Einzelheiten auf verschiedene, durch künftige Experimente zu bestimmende Weise ausgestaltet werden kann. Es erscheint uns nun nützlich zu ver-

suchen, ob eine Deutung der Beobachtungen auch auf anderer Grundlage möglich ist. Wenn die vorhandenen Experimente zu einer Entscheidung ausreichen, so wird die Sicherheit der übrigbleibenden Theorie erhöht, anderenfalls wird gezeigt, welche Experimente zur Prüfung der Theorie ausgeführt werden müßten, oder entsteht die Aufgabe, solche Experimente zu ersinnen.

V. Eine Variante des kinetischen Modells: Photoperiode länger als Dunkelperiode, temperaturabhängige Assimilationseinheit.

Es scheint nämlich, wie in Abhandlung IV näher ausgeführt, daß man auch mit der Annahme durchkommt, daß die Photoperiode Θ erheblich länger ist als die Dunkelperiode T. Dann ändert sich an der Beschreibung der Versuche bei Dauerbelichtung grundsätzlich nichts. In den Funkenversuchen ist nun aber die kritische Zeitlänge, auf die man den Funkenabstand verringern muß, um einen gewissen Rückgang der Assimilation pro Funke zu erzielen, durch die Photoperiode gegeben. Die maximale Assimilation pro Funke ist erzielt, wenn während einer Zeit Θ die Reduktionsorte mit einem hohen Überschuß von angeregten Überbringermolekülen A' umgeben sind. Da nun ein Reduktionsort mindestens die Zeit der Dunkelperiode T zur Verarbeitung e i n e s Kohlensäuremoleküls braucht, ist der Grenzwert der Assimilation pro Reduktionsort und Funke jetzt gleich Θ/T, pro Chlorophyllmolekül und Funke also Θ/ZT, wenn Z die mengenmäßige Assimilationseinheit ist, während wir früher $1/Z$ erhielten. Da die Assimilation pro Chlorophyllmolekül und Sekunde in intensivem Dauerlicht nach wie vor gleich $1/ZT$ ist (siehe S. 214), so gibt das Verhältnis beider die Photoperiode Θ, während man nach S. 214 auf diese Weise die Dunkelperiode T erhielt. Es wäre dann die „Funken-BLACKMAN-Periode", die EMERSON und ARNOLD gefunden haben, in Wirklichkeit eine Photoperiode, in der die von Chlorophyll absorbierten Quanten zur Kohlensäure transportiert werden, während bei Dauerbelichtung eine (kürzere) Dunkelperiode limitierend wirkte, in der die von Kohlensäure empfangene Quantenenergie verarbeitet würde. Wenn empirisch die maximal pro Funke und Chlorophyllmolekül gebildete Anzahl Sauerstoffmoleküle gleich $^1/_{2500}$ ist, so folgt daraus nun für die Größe der Assimilationseinheit $Z = 2500 \cdot \Theta/T$, also ein noch höherer Wert als nach der bisherigen Theorie. (Nach der „Glucosetheorie" ergibt sich $Z = 2500 \cdot 6\,\Theta/T$; das ist aber wegen des sechsmal höheren T-Wertes der gleiche Betrag.)

In dieser Form läßt sich jedoch die neue Auffassung leicht widerlegen: Da die Zahl der Reduktionsorte und folglich die Größe der Assimilationseinheit Z temperaturunabhängig sein soll, und da Θ im wesentlichen eine Diffusionszeit, also sehr schwach temperaturabhängig sein soll, müßte die durch Verkürzung der Funkenabstände ermittelte Funken-Blackman-Periode wenig temperaturabhängig sein, dagegen müßte die maximale Assimilation bei großem Funkenabstand etwa umgekehrt proportional der Dunkelperiode T sein, also sehr stark mit sinkender Temperatur abnehmen. In beiden Fällen ist das Gegenteil richtig.

Wir können unser Modell auf zwei verschiedene Arten den Tatsachen anpassen: Einmal können wir die Annahme einführen, daß sich das A'-Molekül nach einer kurzen mittleren Diffusionszeit Θ an Kohlensäure oder dessen photoaktive Folgeprodukte anlagert, um seine Energie in einer langsamen monomolekularen Reaktion von der mittleren Laufzeit Θ_m, die einen großen Bruchteil der ganzen Funken-Blackman-Periode einnimmt, an diese abzugeben. Dann ist aber Θ_m auch bei Dauerbelichtung geschwindigkeitsbegrenzend und ist in diesem Sinne zur Dunkelperiode zu zählen. Wir haben also den früher behandelten Fall $\Theta < T$, der mit der Erfahrung nach S. 214 und 215 vereinbar ist. Die Anlagerung von A' braucht nicht für jeden der vier Photoakte nötig zu sein. Es sind danach unserem Reaktionsschema auf S. 221 ein bis vier monomolekulare Reaktionen voranzustellen, in denen das angelagerte A'-Molekül seine Energie abgibt. Dieser Mechanismus ist zwar, wie uns scheint, nicht zu widerlegen, dafür besteht aber auch kein besonderer Grund ihn anzunehmen.

Oder wir betrachten die Funken-Blackman-Periode als eine natürliche Abklingungsperiode Θ' des angeregten A'-Moleküls, die seine Lebensdauer bestimmt, wenn es nicht schon vorher durch photoaktiv besetzte Reduktionsorte desaktiviert worden ist. Damit eine gute Quantenausbeute zustande kommt, muß natürlich diese Abklingungsperiode Θ' groß gegen die Transportperiode Θ sein, doch scheint das nach den Angaben auf S. 214 möglich zu sein. Θ' kann die normale Temperaturabhängigkeit einer monomolekularen Reaktion besitzen, während die Dunkelperiode T bei tiefer Temperatur eine größere, bei hoher eine kleinere, im Mittel also etwa die gleiche Temperaturabhängigkeit wie Θ' hat. Auf diese Weise wird die durch Verkürzung der Funkenlänge ermittelte kritische Zeitlänge Θ' stark

temperaturabhängig und wird die maximale Assimilation bei Funkenlicht Θ/ZT nur sehr wenig und in unbestimmter Weise von der Temperatur abhängig; z. B. kann sie mit sinkender Temperatur zunächst etwas abnehmen, um dann wieder zu steigen. Die Versuche von EMERSON und ARNOLD besagen lediglich, daß die maximale Assimilation im Funkenlicht bei 25° C und 1° C wahrscheinlich nahe die gleiche ist.

Nach dieser Vorstellung ist der Temperaturgang der Funken-BLACKMAN-Periode Θ' im Gegensatz zu dem der Dunkelperiode T der normale einer einheitlichen chemischen Reaktion, bei der die Aktivierungsenergie praktisch konstant gesetzt werden kann. Es wäre interessant, das experimentell zu prüfen. Da die Transportperiode Θ nur wenig, die Abklingungsperiode Θ' stark von der Temperatur abhängt, und da das Verhältnis beider die maximale Quantenausbeute bei niederer Intensität bestimmt, könnte auch die Messung der Quantenausbeute bei verschiedenen Temperaturen als Kriterium für die Möglichkeit dieser Variante unseres kinetischen Modells dienen. Die Frage, ob es Dunkelreaktionen gibt, die durch Photoakte voneinander getrennt sind, läßt sich, wenn die Funken-BLACKMAN-Periode gleich der Abklingungszeit Θ' ist, durch Funkenversuche ebensowenig ohne weiteres beantworten wie durch Versuche mit Dauerbelichtung. Sämtliche auf S. 217 bis 219 und S. 224 und 225 vorgeschlagenen Versuche müßten daher negativ ausfallen.

In dieses Bild könnte unsere früher entwickelte Vorstellung über die BLACKMANsche Reaktion vollständig übernommen werden, mit dem einzigen Unterschied, daß die Reaktionen einigemal schneller verlaufend gedacht werden müssen als früher. Es scheint aber, daß das kinetische Modell auch die Möglichkeit bietet, die „Glucosetheorie", die zur Erklärung des abnorm hohen Temperaturkoeffizienten der maximalen Assimilation bei Dauerbelichtung im Gebiet tiefer Temperatur eingeführt war, durch eine andere zu ersetzen. Diese Maximalassimilation ist, wie wir sahen, pro Chlorophyllmolekül und Sekunde gleich $1/ZT$. Es wäre nun denkbar, daß nicht nur die Dunkelperiode T, sondern auch die Zahl der Reduktionsorte bzw. die Assimilationseinheit Z (das Verhältnis der Zahl der Chlorophyllmoleküle zu der der Reduktionsorte) von der Temperatur abhängt. Das ist dann der Fall, wenn die Reduktionsorte im allgemeinen mit einer Fremdsubstanz belegt sind, die die Überbringermoleküle A' verhindert, ihre Energie an die Reduktionsorte abzugeben. Dann

nimmt die Zahl der freien, also funktionsfähigen Reduktionsorte mit steigender Temperatur zu, also nimmt Z ebenso wie T ab.

Der Assimilationsprozeß ist dann wieder ein 4-Quantenvorgang, der mit der Erzeugung von $1 O_2 + 1 CH_2O$ beendet ist, und die Blackman-Periode setzt sich nach S. 221 aus der schwach temperaturabhängigen bimolekularen Reaktion der Sauerstoffentwicklung mit Hilfe eines Enzyms und der stark temperaturabhängigen monomolekularen Reaktion der Verdrängung von Formaldehyd durch angelagerte Kohlensäure zusammen, so daß der Temperaturkoeffizient bei tiefer Temperatur mehr durch die monomolekulare, bei hoher mehr durch die bimolekulare Reaktion bestimmt ist. Nur kann jetzt der Temperaturkoeffizient der monomolekularen Blackman-Periode nicht so groß sein wie nach der Glucosetheorie. Die Zahl der Reduktionsorte kann nun aber eine ähnlich anormale Temperaturabhängigkeit wie die zusammengesetzte Blackman-Periode besitzen. Ist die Anlagerungsenergie des Fremdmoleküls an den Reduktionsort groß, etwa ebenso groß wie die Aktivierungsenergie der monomolekularen Blackman-Reaktion, und ist nur ein kleiner Prozentsatz der Reduktionsorte frei, so ändert sich die Zahl der freien Orte mit der Temperatur entsprechend der hohen Anlagerungsenergie stark. Das ist der Fall der tiefen Temperatur. Ist aber der größte Teil aller Reduktionsorte frei, so ändert sich nun die Zahl der besetzten Plätze stark mit der Temperatur; für die Zahl der freien Plätze spielt das aber prozentisch nur eine kleine Rolle. Das ist der Fall der hohen Temperatur. So stehen im Nenner des Ausdruckes für die maximale Assimilation bei Dauerbelichtung zwei Größen, die beide im Gebiet tiefer Temperatur stark mit steigender Temperatur abnehmen, im Gebiet hoher Temperatur aber nur noch wenig. Das Produkt aus beiden Größen, $Z \cdot T$, hat somit einen sehr ähnlichen Temperaturgang, als wenn entsprechend dem früheren Modell Z konstant und T bei tiefer Temperatur abnorm stark temperaturabhängig wäre.

Will man die „Glucosetheorie“ gegen die Hypothese von der Temperaturabhängigkeit der Assimilationseinheit gefühlsmäßig abwägen, so ist vielleicht zu sagen, daß die letztere in der Wiedergabe der Erfahrung schon nahe die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit erreicht zu haben scheint, während die Glucosetheorie noch krasseren Anomalitäten des Temperaturganges der Assimilation gewachsen wäre.

Fragen wir zum Schluß nach dem biologischen „Zweck“ der Assimilationseinheit, so erscheint nur der eine ohne weiteres ein-

leuchtend, daß mit Hilfe der Assimilationseinheit eine gute Ausnutzung schwacher Lichtintensitäten möglich ist, wenn die Zwischenprodukte der Assimilation nur eine Lebensdauer von wenigen Sekunden haben. Das könnte aus chemisch-energetischen Gründen und zum Schutz des Zellinnern gegen reaktionsfähige Stoffe wichtig sein. Ob die Herabsetzung der Induktionsperiode bei kleinen Lichtintensitäten durch die Assimilationseinheit für die Pflanze eine Rolle spielt, ist schwerer zu sagen. Wenn die Pflanze imstande wäre, die Zahl der Reduktionsorte bei gegebener Zahl von Chlorophyllmolekülen zu vergrößern, so würde das die Assimilationsgeschwindigkeit bei hoher Lichtintensität verbessern. Hier mag eine biologisch bedingte Grenze gezogen sein.

Untersuchungen über das thermische Verhalten der Erdalkalicarbonate nach der Emaniermethode.

I. Monotrope Umwandlung des Calciumcarbonats.

Von

K. E. Zimens.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 6. 37.)

Es wird eine kurze Einführung in das Prinzip, die Anwendung und Versuchsanordnung der Emaniermethode gegeben. Die Bestimmung des Emaniervermögens (EmV) wird beschrieben und für die „Strömungsmethode" eine einfache Formel zu seiner Berechnung angegeben. Die mit Hilfe der Emaniermethode erhaltenen Ergebnisse beim Erhitzen von gefällten Calcit- und Aragonitpräparaten sind die folgenden:

1. Die monotrope Umwandlung von Aragonit in Calcit läßt sich mit der Emaniermethode anschaulich zeigen. Die Ergebnisse der EmV-Kurven werden durch Röntgenaufnahmen bestätigt.

2. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird oberhalb 450° merklich groß. Bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 6 Grad/Min. ist die umgewandelte relative Menge bei 510° am größten, bei einer solchen von 12 Grad/Min. bei 530°. Die EmV-Kurven besitzen die Voraussetzungen für quantitative Untersuchungen.

3. Die Dissoziationstemperatur des gefällten Calciumcarbonats bei Atmosphärendruck wird zu 910° gefunden.

Einleitung.

Den Anlaß zu dieser Arbeit gab, neben dem Interesse an einer genaueren Untersuchung über das Verhalten der Erdalkalicarbonate beim Erhitzen, insbesondere die Frage, wieweit die Emaniermethode geeignet ist, uns Einblicke in den Verlauf von Reaktionen im festen Zustand zu geben.

Die von O. Hahn[1]) eingeführte Emaniermethode beruht auf folgendem Prinzip: In die zu untersuchende Substanz wird eine radioaktive, Emanation liefernde Atomart, möglichst gleichmäßig verteilt, eingebaut. Die homogene Verteilung kann erreicht werden durch Mitfällung, durch gemeinsames Auskristallisieren, durch mechanisches

---

[1]) Z. B.: Hahn, O., Naturwiss. **17** (1929) 296.

Verrühren im Schmelzfluß, oder auch durch oberflächliche Anlagerung und nachträgliche Homogenisierung durch Umkristallisation usw. Der von der innerhalb der Substanz insgesamt gebildeten Emanation nach außen entweichende Bruchteil, das sogenannte Emaniervermögen (EmV), ist ein Maß für die Oberflächenbeschaffenheit der Substanz und für die Diffusionsmöglichkeiten der Emanation. Es sind also zwei Faktoren, von denen das EmV abhängt: Einmal die äußere Oberfläche. Je größer diese ist, desto öfter wird ein Emanationsatom innerhalb seiner Rückstoßreichweite an die Oberfläche, d. h. nach außen, gelangen. Zweitens die innere Struktur der Substanz. Aus schwammigen, Gel-artigen Körpern mit großer innerer Oberfläche, wie z. B. gefällten Eisenhydroxyden, kann Radon aus den Hohlräumen und Poren schon bei Zimmertemperatur bis zu 100% entweichen[1]) (Thoron bis zu 90%). Aus dem Gitter gut kristallisierter, heteropolarer Substanzen wie der untersuchten Erdalkalicarbonate ist eine Diffusion bei Zimmertemperatur, zum wenigsten von Thoron und Aktinon, ausgeschlossen[2]). Hier wird die Diffusion erst merklich, wenn durch Temperaturerhöhung eine „Auflockerung" des Gitters stattfindet. Die Unterschiede, die durch Anwendung der verschiedenen Emanationen auftreten, beruhen auf ihren sehr verschiedenen Halbwertszeiten (*Rn*: 3·82 Tage, *Tn*: 54·5 Sekunden, *An*: 3·9 Sekunden) und dementsprechend der ihnen zur Diffusion zur Verfügung stehenden Zeit. (Zum geringen Teil auch auf den etwas verschiedenen Rückstoßreichweiten. Diese verhalten sich wie die Reichweiten der α-Strahlen der entsprechenden Muttersubstanzen. Daraus ergibt sich:

$$\mathrm{EmV}_{(Rn)} = 0{\cdot}779\ \mathrm{EmV}_{(Tn)} = 0{\cdot}776\ \mathrm{EmV}_{(An)}.)$$

Um also einen Schluß auf die nur von der Substanz abhängigen Faktoren des EmV ziehen zu können, ist die Angabe der angewandten Emanation nötig.

Verändert sich nun, z. B. beim Erhitzen, die Oberfläche der untersuchten Substanz oder die Diffusionsmöglichkeit für die Emanation, so verändert sich auch das EmV. Diese Vorgänge können also durch Messung der jeweiligen Emanationsabgabe und ihrer Änderungen verfolgt werden. Ein besonderer Vorteil gegenüber anderen Methoden besteht darin, daß die Messung fortlaufend, auch während des zu untersuchenden Vorgangs, erfolgen kann. Schließlich sei

[1]) Vgl.: ERBACHER, O., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 47. [2]) Vgl. auch: STRASSMANN, F., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 353, 362.

erwähnt, daß die Emaniermethode gestattet, wenn nötig, mit kleinsten Substanzmengen (unter 1 mg) zu arbeiten.

Die bisherigen Anwendungen der Emaniermethode haben ihre vielseitige Brauchbarkeit bewiesen[1]). Es wurde auch schon versucht, die Methode auf Reaktionen im festen Zustand anzuwenden[2]). Hierbei gelang z. B. eine Anwendung auf quantitative Probleme, nämlich die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Bleisilikat aus PbO und SiO_2[3]). In anderen Fällen zeigte sich aber, daß die untersuchten Verhältnisse zu verwickelt waren, um aus den bei diesen Untersuchungen aufgenommenen EmV-Kurven eindeutige und selbständige Aussagen machen zu können. Das EmV spricht ja immer auf alle Vorgänge (Veränderungen der Oberfläche und der Diffusionsmöglichkeiten) gleichzeitig an. Die Feinheit der angelegten Sonde bedingt ihre Brauchbarkeit, aber auch ihre Empfindlichkeit. Es ist nun eine Sache der Erfahrung, wesentliche Einflüsse, die das EmV verändern, von mehr zufälligen zu trennen und reproduzierbare Verhältnisse zu schaffen. Solche Erfahrungen sind naturgemäß an möglichst einfachen Systemen am besten zu machen.

So erschien es zweckmäßig, gerade im Hinblick auf die eigentlichen Reaktionen im festen Zustand, die polymorphen Umwandlungen einfacher Salze, gleichsam die einfachsten Reaktionen im festen Zustand, genauer zu prüfen, um an diesen Erfahrungen zu sammeln. Hier wiederum lagen die Erdalkalicarbonate am nächsten, bei denen sowohl monotrope (nicht umkehrbare) wie enantiotrope (umkehrbare) Umwandlungen zu untersuchen waren. Zudem sind diese mit dem Carbonat des bequem zugänglichen Radiumisotops *Th*X (Halbwertszeit 3·64 Tage), der Muttersubstanz der zur Untersuchung gelangenden Thoremanation, isomorph, und daher leicht aktiv herzustellen. Beim Magnesiumcarbonat[4]) sind es die widerspruchsvollen Vorstellungen über die Dissoziationsvorgänge, die zu einer eine Klärung bringenden Untersuchung reizen.

[1]) Z. B.: GRAUE, G., Kolloid-Beih. **32** (1931) 403. HAHN, O. und SENFTNER, V., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191. HECKTER, M., Glastechn. Ber. **12** (1934) 156. STRASSMANN, F., loc. cit. MUMBRAUER, R., Z. physik. Chem. (A) **172** (1934) 64. WERNER, O., Z. Metallkde **27** (1935) 215. JAGITSCH, R., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 49. SAGORTSCHEW, B., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 295; **177** (1936) 235. FRICKE, R., MUMBRAUER, R. und GLEMSER, O., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 1, 20, 27. [2]) JAGITSCH, R., Mh. Chem. **68** (1936) 1, 101. KITTEL, H., Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 81. [3]) JAGITSCH, R., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 196. [4]) Arbeit erscheint demnächst.

Bestimmung des Emaniervermögens.

Die Bestimmung des EmV aus den willkürlichen, nur relativen Aktivitätswerten erfolgt am einfachsten nach der „Kapselmethode": Die Substanz wird in eine flache Kapsel gebracht, diese mit einer Aluminiumfolie verschlossen und sofort im β-Elektroskop gemessen. Man erhält so die „Anfangsaktivität". Die vorher nach außen entweichende Emanation bildet sich jetzt innerhalb der Kapsel nach und ist nach etwa 3 Tagen mit dem aktiven Niederschlag, dessen durchdringende β-Strahlen gemessen werden, im Gleichgewicht. Die zweite Messung nach dieser Zeit gibt also die „Gesamtaktivität". Das EmV errechnet sich dann definitionsgemäß aus:

$$\text{EmV} = \frac{\text{Gesamtaktivität} - \text{Anfangsaktivität}}{\text{Gesamtaktivität}}$$

Diese Methode ist bei kleinen EmV (unter 10%), wie es kristallisierte Substanzen zeigen, zu ungenau wegen der Differenzmessung. Bei den hier behandelten Erdalkalicarbonaten erfolgte daher die EmV-Bestimmung in der nachstehend beschriebenen Weise: Die abgegebene Emanation wird im Gegensatz zur Kapselmethode direkt (also nicht erst durch ihren aktiven Niederschlag) gemessen. Man bestimmt das Verhältnis der α-Aktivität (im Strömungselektroskop, siehe Fig. 1) zur Gesamtaktivität (β-Gleichgewichtsaktivität) sowohl von dem zu untersuchenden Präparat, als auch zum Vergleich von einem hochemanierenden Standard, dessen EmV bekannt ist (bestimmt nach der Kapselmethode). Auf gleiche Gewichtsmengen bezogen, stehen dann diese beiden Werte direkt im Verhältnis der EmV. Bekannt muß also sein, sowohl vom Standard wie vom Präparat:

Die Aktivität im α-Strömungselektroskop: A_α
und die Einwaage bei dieser Messung: g_α.
Die Aktivität im β-Elektroskop: A_β
und die Einwaage bei dieser Messung: g_β.
Außerdem das EmV des Standards: $\text{EmV}_{\text{St.}}$.

Dann ist:

$$\frac{\text{EmV}_{\text{Präp.}}}{\text{EmV}_{\text{St.}}} = \left(\frac{A_\alpha/g_\alpha}{A_\beta/g_\beta}\right)_{\text{Präp.}} \cdot \left(\frac{A_\beta/g_\beta}{A_\alpha/g_\alpha}\right)_{\text{St.}}.$$

Hat man die den Standard betreffenden Werte unter bestimmten, stets gleichbleibenden Verhältnissen sowohl bei der β-Messung, wie bei der α-Messung festgestellt, so lassen sich diese zu einem Faktor ($F_{\text{St.}}$)

zusammenfassen, und die Berechnung eines unbekannten EmV vereinfacht sich zu der Formel:

$$\mathrm{EmV} = \frac{A_\alpha \cdot g_\beta}{g_\alpha \cdot A_\beta} \cdot F_{\mathrm{St.}}\,.$$

Sollen mit dieser „Strömungsmethode" über längere Zeit ausgedehnte Untersuchungen gemacht werden, so ist natürlich eine ständige Kontrolle der den Faktor $F_{\mathrm{St.}}$ zusammensetzenden Werte notwendig, um Fehler durch eventuelle Veränderungen der Empfindlichkeit der Elektroskope oder der apparativen Anordnung oder des $\mathrm{EmV}_{\mathrm{St.}}$ usw. zu vermeiden. In der vorliegenden Untersuchung diente als Standard ein mit Radiothor gefälltes Eisenhydroxyd, das über 37%iger Schwefelsäure (66% relative Luftfeuchtigkeit) aufbewahrt wurde. Das EmV betrug anfänglich 71% und sank im Laufe eines Jahres bis auf 65% ab.

Die Bestimmung der β-Aktivität (A_β) der Präparate (ebenso wie die EmV-Bestimmung des Standards nach der Kapselmethode) erfolgte in flachen runden Aluminiumkapseln von 30 mm Durchmesser und 2 mm Höhe. Die Substanz wurde in möglichst dünner Schicht gleichmäßig verteilt eingewogen, dann die Kapsel mit einer Aluminiumfolie (50 μ), die etwas über den Rand hinausreicht, bedeckt und mittels einer kleinen Vorrichtung ringsum von unten mit Klebwachs verschlossen. Zur Vermeidung von Fehlern infolge von Absorption, vor allem der weichen β-Strahlen, in der Substanzschicht wurde die Schichtdicke stets so klein wie möglich gemacht (maximale Einwaage etwa 100 mg), und zudem die weiche Strahlung durch entsprechende Folien ausgeblendet. Fehler, die bei EmV-Bestimmungen dadurch entstehen können, daß der aktive Niederschlag, der sich an der Wand und dem Deckel niederschlägt, relativ zu günstig gemessen wird, werden durch die geringe Höhe der Kapseln vermieden.

Versuchsanordnung.

Die Apparatur entsprach im wesentlichen der schon von Hahn und Senftner[1]) angewendeten. Nur die verwendeten Ionisationskammern waren aus praktischen Gründen kleiner. Die beiden Enden der Kammern waren durch Kupferdrahtnetze elektrostatisch geschützt. Das Thoron wurde mit einem über Calciumchlorid getrockneten CO_2-Strom in das Elektroskop geführt. Die Strömungsgeschwin-

[1]) Hahn, O. und Senftner, V., loc. cit.

digkeit wurde durch einen Rotamesser kontrolliert und war immer gleich 175 cm³/Min. Bei allen Versuchen wurde die Temperatur möglichst gleichmäßig um etwa 12 Grad/Min. gesteigert und dabei fortlaufend gemessen. Eine Veränderung der Erhitzungsgeschwindigkeit zwischen 6 Grad/Min. und 20 Grad/Min. zeigte nur in besonderen Fällen, von denen noch die Rede sein wird, einen Einfluß auf die EmV-Temperaturkurven.

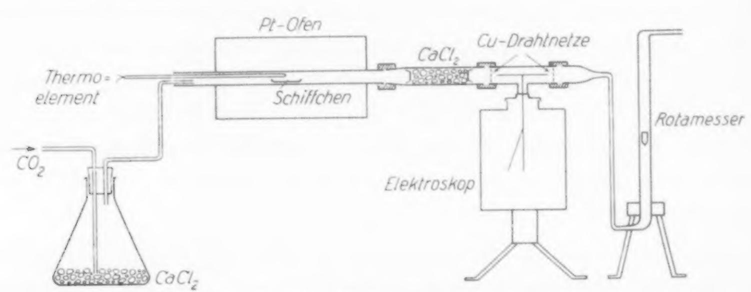


Fig. 1. Die Strömungsapparatur.

Im späteren Verlauf der Arbeit wurde eine von Herrn Dr. Born im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie entwickelte Apparatur verwendet, die von ihm genauer beschrieben worden ist[1]). An die Stelle des Elektroskops trat hier ein Einfaden-Elektrometer. Der wesentliche Vorteil des Elektrometers besteht darin, daß kontinuierlich der Fadenausschlag gemessen werden kann. Mittels dieser Anordnung war es möglich, auch äußerst schnelle Veränderungen des EmV wie sie bei der Untersuchung auftraten, eindeutig zu fassen.

Calciumcarbonat.

Alle Präparate wurden mit *Th*X aktiviert. Das EmV bezieht sich im folgenden also immer auf Thoron.

Herstellung der Präparate.

Calcit: Aus heißer Calciumchloridlösung, der etwa 1 mg (γ-Strahlenäquivalente) *Th*X zugesetzt war, wurden mit überschüssiger Ammoncarbonatlösung etwa 2 g Calciumcarbonat gefällt. Der mit heißem Wasser gut gewaschene Niederschlag wurde bei 100° getrocknet.

[1]) Born, H.-J., Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 256.

Aragonit: Nach einer Vorschrift von ROSE[1]) wird das Calciumcarbonat als reiner Aragonit erhalten, wenn man eine heiße Lösung von Calciumchlorid in heiße Ammoncarbonatlösung langsam unter Rühren eintropft. Es wurden wieder etwa 2 g Calciumcarbonat gemeinsam mit *ThX* gefällt, gut gewaschen und etwa 24 Stunden bei 100° getrocknet. Die auf der größeren Löslichkeit des Aragonits beruhende „MEIGENsche Reaktion"[2]) (Kochen mit Kobaltnitratlösung) zeigte bei den so hergestellten Präparaten deutliche Violettfärbung, während der Calcit unverändert weiß blieb. Selbst nach einjährigem Lagern der Präparate blieben diese Unterschiede bestehen. Die Präparate wurden über Calciumchlorid aufbewahrt.

Versuchsergebnisse.

Fig. 2 zeigt zwei der Erhitzungskurven, die mit den Calcit- und Aragonitpräparaten erhalten wurden. Das EmV bei Zimmertemperatur lag zwischen 1·3 und 1·7 %. Bevor die Umwandlung besprochen

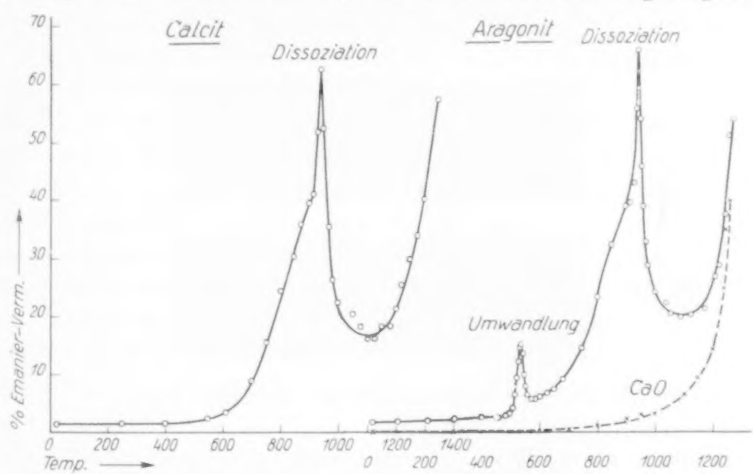


Fig. 2. Das Verhalten von $CaCO_3$ beim Erhitzen.

wird, soll zunächst der allgemeine Kurvenverlauf an Hand der Calcitkurve erklärt werden: Von 600° ab beginnt das EmV stark anzusteigen. Hier ist die „Auflockerungstemperatur" erreicht, nach TAMMANN[3]) die Temperatur, bei der infolge erhöhten Energieinhalts[4]) die Schwin-

[1]) GMELIN, Handb. anorg. Chem. 7. Aufl. II_2, 324. [2]) DOELTER, Handb. d. min. Chem. Bd. I, 1912, 112. [3]) TAMMANN, G., Z. angew. Chem. **39** (1926) 869. [4]) Vgl. auch: REGLER, F., Ann. Physik (5) **19** (1934) 637.

gungsamplituden der Gitterbausteine so groß werden, daß „Platzwechsel" stattfindet und infolgedessen auch Reaktionen im festen Zustand möglich werden[1]). (Nach einer Regel von TAMMANN liegt bei Salzen und Oxyden die absolute Auflockerungstemperatur etwa beim halben absoluten Schmelzpunkt.) Gerade diese Auflockerungs- oder auch „Platzwechseltemperatur", die TAMMANN durch das beginnende „Zusammenbacken" bestimmt, läßt sich mit Hilfe der Emaniermethode in vielen Fällen sinnfällig zeigen[2]).

Wird auf dem Anstieg an einem Punkte längere Zeit isotherm erhitzt, so bleibt das EmV konstant. Bei einem Versuch wurde z. B. die Temperatur 1 Stunde bei 900° gehalten, ohne daß sich das EmV änderte. Kurz nach 900° zeigt eine steile Spitze die Dissoziation des Carbonats an. Durch die plötzliche CO_2-Abgabe wird zunächst angesammelte Emanation mitgerissen, dann fällt die Kurve steil ab auf das EmV des bei der Zersetzung in gelockertem Zustand entstandenen Calciumoxyds bei der betreffenden Temperatur. Die Dissoziation ist durch Wägungen leicht zu bestätigen. Als Mittel aus sieben Versuchen ergibt sich die Dissoziationstemperatur zu **910**° (905° bis 920°)[3]).

Der zweite Anstieg ab 1200° zeigt die Auflockerung des Calciumoxyds. Verwendet man beim Erhitzen über 1200° die gewöhnlichen unglasierten Porzellanschiffchen, so wird die Auflockerung des Calciumoxyds bei etwa 1250° durch einen steilen Abfall abgebrochen: Das Calciumoxyd reagiert bei dieser Temperatur mit der Kieselsäure des Schiffchens. Arbeitet man dagegen mit Magnesiumoxydschiffchen, so findet man bis 1400° den steilen Anstieg des Calciumoxyds.

Erhitzt man ein dissoziiertes Präparat zum zweiten Male, so findet man die in der Fig. 2 gestrichelte Kurve des reinen Calciumoxyds.

Wird in derselben Weise ein Aragonitpräparat erhitzt, so ist bis 450° kein Unterschied in den Kurven zu sehen. Danach aber steigt und fällt das EmV plötzlich in einem schmalen Temperaturbereich mit einem Maximum dicht über 500°, um oberhalb 600° in die Calcitkurve einzumünden. Wie DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen beweisen, hat hier die Umwandlung des rhombischen Aragonits in den hexagonalen Calcit stattgefunden. Ein Aragonitpräparat, dessen Erhitzung nach

[1]) Z. B.: HEDVALL, J. A., Z. Elektrochem. **36** (1930) 853. [2]) Vgl. dazu zweite Arbeit, S. 251. [3]) Nach verschiedenen Autoren: 880° bis 920°. Vgl.: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen.

der Spitze bei 600° abgebrochen wurde, zeigt eindeutig die Calcitlinien. Das deutliche Maximum des EmV bringt also in klarer Weise die molekulare Umwandlung zum Ausdruck.

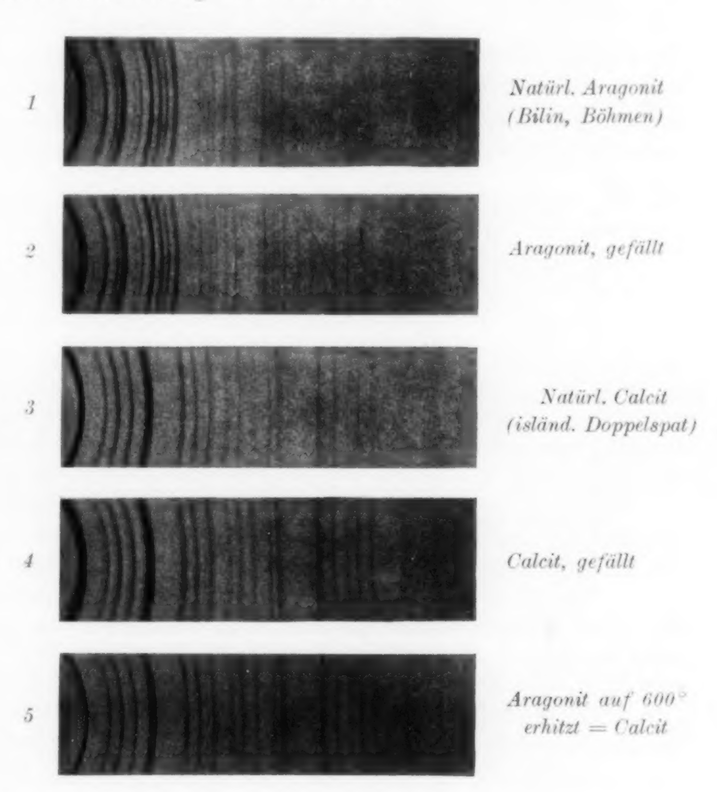


Fig. 3. Pulveraufnahmen von Calcit und Aragonit.

Der monotrope Charakter der Umwandlung läßt sich ebenfalls aus den EmV-Kurven erkennen: Beim Abkühlen eines über 600° erhitzten Aragonits zeigt sich keine Rückumwandlung, und auch beim erneuten Erhitzen kehrt die Spitze nicht wieder. Die Umwandlung ist also nicht reversibel, d. h. monotrop.

Dementsprechend ist auch die Temperatur, bei der die Spitze auftritt, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Dissoziation, in gewissem Ausmaß von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig. Erhitzt man 75 Minuten isotherm bei 400° (Fig. 4), so findet dabei noch keine Umwandlung statt. Beim weiteren Erhitzen zeigt sich

nämlich unverändert die Umwandlungsspitze. Erst oberhalb 450° wird die Umwandlungsgeschwindigkeit merklich groß. Hält man z. B. die Temperatur 1 Stunde lang auf 490°, so hat sich der Aragonit allmählich umgewandelt. (Das EmV bleibt dabei nahezu konstant.) Wird nämlich danach höher erhitzt, so fehlt die charakteristische Spitze oberhalb 500°, man beobachtet vielmehr den glatten Kurvenverlauf wie beim Calcit. Bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 6 Grad/Min. liegt die Spitze bei 510°, bei einer solchen von 12 Grad/Min. bei 530°.

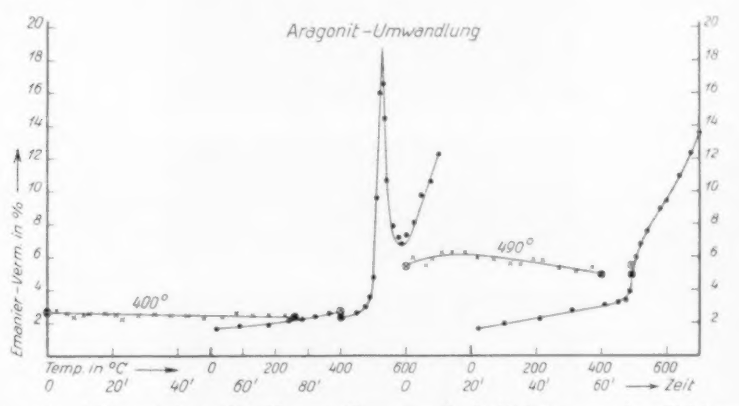


Fig. 4. Die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit.

Die Umwandlungsspitze ist, wieder im Gegensatz zur Dissoziationsspitze, nicht abhängig von dem verwendeten Gasstrom. Erhitzt man statt in CO_2 im Luftstrom, so ändert sich dabei an der Umwandlung nichts, während die Temperatur der Dissoziationsspitze dadurch weitgehend abhängig wird von der Einwaage und der Erhitzungsgeschwindigkeit.

Zusammenfassend ist über die Umwandlung zu sagen: Der Anstieg und Abfall des EmV bedeutet hier etwas völlig anderes als bei der Dissoziation.

Das EmV ist direkt ein Maß für die relative Menge Substanz, die sich in der Zeiteinheit umwandelt.

Es erscheint daher durchaus möglich, durch Aufnahme isothermer Kurven auch einmal quantitative Aussagen über die Umwandlungsgeschwindigkeit zu machen.

Untersuchungen über das thermische Verhalten der Erdalkalicarbonate nach der Emaniermethode.

II. Bariumcarbonat und Strontiumcarbonat. Enantiotrope Umwandlungen.

Von

K. E. Zimens.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 6. 37.)

Es werden die Strukturänderungen von Barium- und Strontiumcarbonat beim Erhitzen bis auf 1400° mit der Emaniermethode verfolgt. Die Umwandlungs- und Dissoziationstemperaturen werden aus EmV-Kurven[1]) bestimmt. Der wesentliche Einfluß von Verunreinigungen und der durch die Herstellungsart bedingten Teilchengröße auf das thermische Verhalten wird gezeigt.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind folgende:

1. Bei der Mitfällung von *Th*X (Radiumisotop) mit den Erdalkalicarbonaten wird die Mikrokomponente logarithmisch verteilt. $BaCO_3/RaCO_3$ bilden ein Abreicherungssystem, der Verteilungsfaktor ist etwa gleich 0·3.

2. Als Umwandlungstemperatur des rhombischen in das hexagonale Bariumcarbonat wird 810° gefunden, für die gleiche Umwandlung des Strontiumcarbonats 925°. Eine in der Literatur angegebene weitere Umwandlung des hexagonalen Bariumcarbonats vor der Dissoziation (bei 982°) kann nicht bestätigt werden.

3. Die Dissoziationstemperatur des Bariumcarbonats ergibt sich aus den EmV-Kurven zu 1350°, die des Strontiumcarbonats zu 1260°.

In der vorausgehenden Arbeit sind recht einfache und übersichtliche Kurven für das thermische Verhalten der beiden Formen des Calciumcarbonats, des Calcits und des Aragonits gefunden worden. Bei der Untersuchung des Barium- und des Strontiumcarbonats waren die Ergebnisse sehr viel mannigfaltiger. Es zeigte sich nämlich, daß die erhaltenen EmV-Kurven und dementsprechend das thermische Verhalten ganz verschiedenartig waren, je nach Art der Herstellung der Präparate. Diese, vor allem bei Hydroxyden und Oxydhydraten, bekannte Erscheinung kann somit auch für einfache kristallisierte Salze mit Hilfe der Emaniermethode gezeigt werden.

[1]) EmV = Emaniervermögen. Definition siehe erste Arbeit.

Allgemein ist zu der Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Kurven folgendes zu sagen: Die Temperaturen der charakteristischen Punkte (Umwandlung, Dissoziation) waren immer leicht mit $\pm 10^\circ$ zu fassen[1]). In dem sonstigen Verlauf der Kurven, vor allem in ihrer Höhe, können auch bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen kleine, nicht reproduzierbare Unterschiede auftreten. Es kann dabei wieder nur an die Empfindlichkeit erinnert werden, mit der der radioaktive Indikator alle Veränderungen der Oberfläche und der inneren Struktur registriert. Da also bei der Betrachtung einzelner Kurven kleinere Effekte in ihrer Bedeutung mißverstanden werden können, wurden die aus insgesamt etwa 120 aufgenommenen Erhitzungskurven ermittelten „typischen Kurven" der Darstellung zugrunde gelegt. Die in Vorbereitung befindliche Apparatur mit automatischer Registrierung wird auch in bezug auf die Reproduzierbarkeit eine Verbesserung bringen.

Bariumcarbonat.

Die Untersuchungsmethode und die Versuchsanordnung waren die gleichen wie bei der Untersuchung des Calciumcarbonats, und es muß auf die dort gegebene ausführliche Beschreibung verwiesen werden[2]).

Herstellung der Präparate.

Wie schon angedeutet, zeigte sich bei der Untersuchung, daß das thermische Verhalten der Carbonate weitgehend abhängig von der Teilchengröße ist. Die verschiedenen Arten der Herstellung bezweckten daher zunächst einmal, Präparate unterschiedlicher Teilchengröße zu erhalten. (Fällung aus konzentrierter Lösung in der Kälte, aus verdünnter Lösung in der Hitze, Herstellung von kolloidem $BaCO_3$.) Weiterhin wurden die Ausgangsstoffe variiert (Fällung von Bariumchlorid mit Ammoncarbonat und von Bariumhydroxyd mit CO_2), da auch die Spuren von Bariumchlorid, die bei der Fällung mit Ammoncarbonat als Verunreinigung eingeschlossen werden, einen Einfluß auf die EmV-Kurven erkennen ließen. Schließlich wurde bei zwei Präparaten das die Emanation liefernde Radiumisotop *ThX* nicht wie bei allen übrigen durch Mitfällung eingebaut, sondern die Präparate wurden durch oberflächliche Anlagerung aktiviert.

---

[1]) Diese Genauigkeit kann sicher noch gesteigert werden. [2]) Erste Arbeit, S. 231 und 235.

(Die Homogenisierung erfolgt dabei allein durch schnelle Umkristallisation.) Hierdurch wird gezeigt, daß die gefundenen EmV-Kurven nicht durch eine spezifische Art der Verteilung der aktiven Komponente beeinflußt sind. Für 2 g gefälltes Carbonat wurden 0·1 bis 0·7 mg (γ-Strahlenäquivalente) *Th*X zugesetzt. Die jeweilige Einwaage (zwischen 0·5 und 200 mg) richtete sich nach der noch vorhandenen Aktivität der Präparate (Halbwertszeit von *Th*X 3·64 Tage). Die im α-Strömungselektroskop zur Messung gelangende aktive Substanz pro Einzelversuch betrug etwa 10^{-4} mg *Th*X. Von den im Laufe der Untersuchung hergestellten Präparaten seien folgende Gruppen genannt:

Präparate (1), (3), (5)[1]: Fällung aus Bariumchloridlösung durch überschüssiges Ammoncarbonat in der Kälte.

Präparate (2), (4): Wie erste Gruppe, aber heiß gefällt.

Präparate (7), (9): Bei (7) Bariumchlorid, bei (9) Ammoncarbonat in großem Überschuß. Mit Ammoncarbonat bzw. Bariumchlorid durch Eintropfen unter Rühren kalt gefällt.

Präparate (8), (10): Entsprechend den Präparaten (7) und (9), aber in der Hitze gefällt.

Präparate (11), (21): Die Lösungen äquivalenter Mengen Bariumchlorid und Ammoncarbonat gleichzeitig in 100 cm³ Wasser getropft unter Rühren.

Präparate (12), (22): (12): Wie vorhergehende Gruppe, aber heiß gefällt. (22): Die Lösungen besonders langsam, gleichzeitig in 300 cm³ siedendes Wasser unter Rühren.

Präparate (14a), (14b): Es wurde inaktives Bariumcarbonat gefällt. (14a): 400 mg davon 10 Minuten mit 25 cm³ (0·3 mg) neutraler *Th*X-Lösung geschüttelt. (35% des *Th*X am $BaCO_3$). (14b): 400 mg ebenso 2 Stunden geschüttelt. (67% des *Th*X am $BaCO_3$.)

Präparate (13), (15), (16): Es wurde versucht, kolloides Bariumcarbonat aktiv herzustellen. Die Darstellung gelang nach einer Vorschrift von BUZÁGH[2]). Die im Niederschlag befindliche *Th*X-Menge betrug nur etwa 15% der zugesetzten.

Präparate (17), (19): Die Carbonate wurden gefällt durch Einleiten von CO_2 in eine kalte, klare Lösung von $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ (Merck p. a.).

Präparate (18), (20): Wie vorhergehende Gruppe, aber CO_2 in der Hitze in die siedende Lauge eingeleitet.

Alle Präparate wurden mit kaltem bzw. heißem Wasser gewaschen, bei 100° bis 120° getrocknet und über Calciumchlorid aufbewahrt.

---

[1]) Alle kalt gefällten Präparate haben ungerade, alle heiß gefällten haben gerade Nummern. [2]) v. BUZÁGH, A., Kolloid-Z. **39** (1926) 218.

Der Verteilungsfaktor $BaCO_3/RaCO_3$.

Es schien von Interesse, die Verteilung der radioaktiven Muttersubstanz der Emanation, des *Th*X, im Bariumcarbonat zu untersuchen. Die angestellten Versuche ergaben für die gefällten Präparate eine logarithmische Verteilung, entsprechend dem Gesetz von DOERNER und HOSKINS[1]). Die Verteilung der Mikrokomponente ist also innerhalb der einzelnen Kristallite inhomogen, die Konzentration nimmt von innen nach außen logarithmisch ab. Aus den Versuchen mit den Präparaten (14) geht aber hervor, daß dies bei der Untersuchung eines Kristallpulvers keinen Einfluß auf die EmV-Kurven hat: Bei den durch Schütteln in *Th*X-Lösung aktivierten Präparaten wird die aktive Substanz eher an der Oberfläche konzentriert sein (und verteilt sich offenbar durch schnelle Umkristallisation in dem ganzen Kristall, wie das geringe EmV von etwa 5% beweist), und diese Präparate zeigen mit den durch Mitfällung aktivierten völlig identische Kurven.

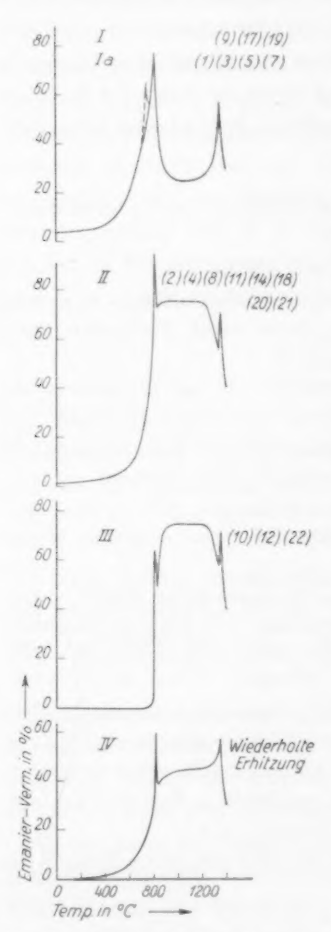


Fig. 1. Die typischen Kurven des $BaCO_3$.

Die Größe des Verteilungsfaktors λ wurde bestimmt zu etwa **0·3**. $BaCO_3$/$RaCO_3$ bilden also ein Abreicherungssystem[2]).

Die typischen Kurven.

Die in der beschriebenen Weise verschieden hergestellten Präparate verhalten sich nun beim Erhitzen recht unterschiedlich. Die erhaltenen Kurven aller Präparate (mit Ausnahme der kolloiden) lassen sich aber einem der vier in der Fig. 1 dargestellten Kurventypen zuordnen.

[1]) Vgl. dazu: MUMBRAUER, R., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 113. RIEHL, N., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 224. [2]) Siehe auch: MARQUES, B. E., J. Chim. physique **33** (1936) 1.

Das Schema I zeigt das Verhalten der Präparate (9), (17), (19). Das Schema Ia (mit der in der Figur gestrichelten kleinen Spitze) gibt den Kurvenverlauf bei (1), (3), (5), (7). Unter das Schema II ordnen sich die Präparate (2), (4), (8), (11), (14), (18), (20), (21), unter das Schema III die Präparate (10), (12), (22).

Sind die Präparate einmal auf höhere Temperatur erhitzt worden (ohne die Dissoziationstemperatur zu überschreiten), so zeigen sie alle beim wiederholten Erhitzen einen Kurvenverlauf, wie ihn das Schema IV darstellt. Nur in der Höhe des EmV treten hierbei Unterschiede auf, das EmV in dem Temperaturbereich von etwa 850° bis 1300° kann zwischen 10% und 50% liegen (vgl. S. 253).

Wie man sieht, treten bei allen Schemata zwei charakteristische Spitzen auf, nämlich bei etwa 800° und über 1300°. Diese sollen zunächst besprochen werden.

Enantiotrope Umwandlung; Dissoziation.

In der Literatur wird die Umwandlung des rhombischen Witherits in das hexagonale $BaCO_3$ nach einer ersten Angabe von BOEKE[1]) und Bestätigung durch EITEL[2]) und anderen zu 811° angegeben. Diese Umwandlung prägt sich also, wie zu erwarten, in deutlichster Weise im EmV aus: Im Augenblick der Umwandlung, der völligen Unordnung des Gitters, entsteht eine steile Spitze in der Kurve, die Emanationsabgabe steigt und fällt im Verlauf von Sekunden. Diese schnellen Veränderungen waren daher auch nur mit dem Elektrometer[3]) eindeutig zu messen. Aus 38 hierzu verwertbaren Kurven wurde die Temperatur der Umwandlung zu **810°** (±10°) ermittelt.

Im Gegensatz zu der Umwandlung Aragonit→Calcit ist diese Umwandlung enantiotrop. Das zeigt sich nicht nur in den stets auch nach dem Erhitzen gleichen Röntgenbildern, sondern auch bei der Abkühlung und beim erneuten Erhitzen im EmV.

In der Fig. 2 ist eine Erhitzungs- und Abkühlungskurve des Präparats (5) (Schema Ia) gezeichnet sowie dessen Kurve bei erneutem Erhitzen (Schema IV)[4]). (Von der ersten kleinen Spitze bei 750° sei zunächst abgesehen. Sie wird im nächsten Abschnitt behandelt werden.) Der reversible Verlauf der Umwandlung bei der

---

[1]) BOEKE, H. E., Mitt. Naturforsch. Ges. Halle **3** (1913) 13. [2]) EITEL, W., Z. Kristallogr. **61** (1925) 595. [3]) Siehe erste Arbeit, S. **236**. [4]) Es ist hier zu bemerken, daß reproduzierbare Abkühlungskurven etwas schwierig zu erhalten sind.

Abkühlung ist deutlich in der Richtungsänderung der Abkühlungskurve zu erkennen. Die Rückumwandlung prägt sich aber nicht durch eine scharfe Spitze aus. Die Strukturänderung ist beim Übergang vom Zustand mit höherer in den mit geringerer Molekularbewegung offenbar weniger plötzlich als beim umgekehrten Verlauf.

Die bei der zweiten Erhitzung des Präparats erhaltene Kurve stellt ein Beispiel für den Kurventyp IV dar. Die Umwandlungsspitze ist bei der Wiederholung des Erhitzens wieder deutlich zu sehen. (Die Unterschiede der Kurven sollen erst später besprochen werden.)

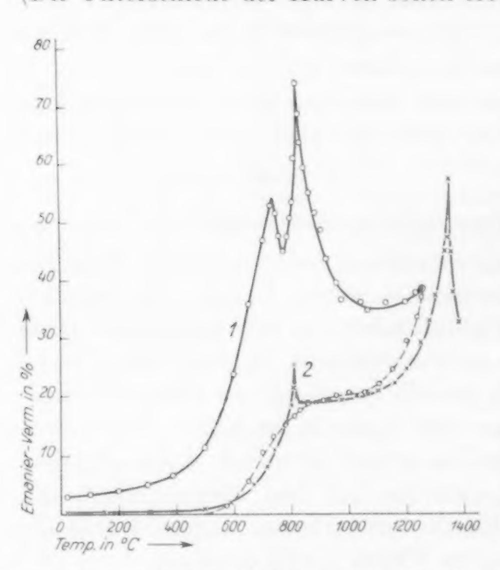


Fig. 2. Das thermische Verhalten von $BaCO_3$ (5).

Nach dem von BOEKE[1]) aufgestellten Umwandlungsschema besitzt das Bariumcarbonat noch einen zweiten Umwandlungspunkt bei 982° (hexagonal → regulär). BOEKE schloß auf diese Umwandlung aus einer Haltestelle bei der Aufnahme von „Erhitzungskurven" und bestätigte sie dann durch optische Untersuchungen eines Whitherit-Dünnschliffs. Diese zweite Umwandlung kommt, wie man sieht, in keiner der EmV-Kurven zum Ausdruck. Trotz besonderer Versuche unter Veränderung der Erhitzungsgeschwindigkeit konnte niemals eine Andeutung davon gefunden werden. Danach scheint eine Umwandlung bei 982°, die von anderen Autoren auch niemals bestätigt worden ist, nicht zu existieren[2]). (Ebenso wie die von BOEKE aus Erhitzungskurven abgelesene Umwandlung des $CaCO_3$ bei 970°[3]).)

[1]) BOEKE, H. E., loc. cit. [2]) Nach A. L. TH. MOESVELD (Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 455) berechtigt das Nichtauftreten von Unstetigkeiten in physikalischen Eigenschaftskurven grundsätzlich nicht zu der Behauptung einer Nichtexistenz von Polymorphie, da z. B. starke Verzögerungserscheinungen auftreten können. Im vorliegenden Fall sind aber derartige Verzögerungen unwahrscheinlich wegen der hohen Temperatur. [3]) EITEL, W., Mineral. petrogr. Mitt. **38** (1925) 1.

Die zweite in den Kurven auftretende Spitze (vgl. Fig. 1) gibt die Dissoziation des Carbonats. Wird ein bis 1400° erhitztes Präparat gewogen, so findet man das Gewicht des *BaO*. Als Mittel aus zwölf Versuchen wurde für die Dissoziationstemperatur **1350°** (±15°)[1] gefunden.

Die Unterschiede in den EmV-Kurven.

Wie ist nun, wenn wir von den beiden allen Kurven gemeinsamen Spitzen absehen, der ganz verschiedenartige Verlauf der EmV-Kurven zu deuten, und welche Aussagen über die verschiedenen Präparate sind damit möglich?

Die drei charakteristischen Unterschiede bei den Kurventypen sind (vgl. Fig. 1): Bei den Präparaten, deren Kurven dem Schema Ia entsprechen, zeigt sich eine kleine Spitze vor der Umwandlung. Die Temperatur des schnellen Anstiegs ist bei den Kurven ganz verschieden. Das EmV fällt entweder am Umwandlungspunkt stark ab oder bleibt über einen großen Temperaturbereich konstant oder steigt nach der Umwandlung noch an. Dementsprechend ist der anschließende Kurvenverlauf bis zur Dissoziation verschieden.

Einfluß von Verunreinigungen.

Die Spitze vor der Umwandlung (im Mittel bei 750°) trat, wie gesagt, nur bei einem Teil der Präparate auf, nämlich bei (1), (3), (5) und (7). Von (5) ist eine aufgenommene Kurve in der Fig. 2 gezeichnet. Bei den Präparaten (17) und (19), die auf Grund ihrer Herstellung aus Hydroxyd und Kohlendioxyd besonders rein zu erwarten waren, fehlte die Spitze bei sonst völlig gleichem Verhalten [vgl. die Kurve des Präparats (19), Fig. 5]. Das legte die Vermutung nahe, daß bei 750° eine Abgabe von Wasser oder einer Verunreinigung stattfindet. Durch Abbrechen der Erhitzungskurve bei etwa 790° und Wägung nach dem Abkühlen war allerdings kein Gewichtsverlust festzustellen. Die Bestätigung der Annahme einer Verunreinigung lieferte dagegen das Verhalten des Präparats (9): Durch die Herstellung mit einem großen Überschuß von Ammoncarbonat von Beginn der Fällung an ist die Möglichkeit, daß Bariumchlorid in den Niederschlag eingeschlossen wird, stark verringert. Und tatsächlich erhält man von diesem Präparat wie von den aus Hydroxyd gefällten eine

---

[1]) HEDVALL, J. A.: 1361° (Z. anorg. allg. Chem. **98** (1916) 54). TAMMANN, G.: 1360° (Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923) 50.

dem Schema I entsprechende Kurve, also keine Spitze kurz vor der Umwandlung. Das beweist indirekt, daß diese Erhöhung der Emanationsabgabe bis 750° durch eine offensichtlich gewichtsmäßig nicht in Erscheinung tretende Verunreinigung von Bariumchlorid hervorgerufen wird. Die Ausstoßung der bei der Fällung eingeschlossenen Spuren von Bariumchlorid aus dem Gitter führt aber zu keiner Veränderung des nachfolgenden Kurvenverlaufs.

Einfluß der Teilchengröße.

Eine vergleichende Prüfung des gesamten Beobachtungsmaterials führte zu folgendem Ergebnis: Sowohl der verschiedene Anstieg wie das unterschiedliche Verhalten am Umwandlungspunkt beruhen auf der, durch die Herstellungsart bedingten, verschiedenen Teilchengröße der Präparate[1].

Den vier Kurventypen lassen sich demnach vier Gruppen von Teilchengrößen zuordnen, in der Reihenfolge, daß I die kleinsten und IV die größten Teilchen besitzt. Diese Erkenntnis wurde im einzelnen auf Grund folgender Tatsachen gewonnen:

1. Einen dem Schema I (und Ia) entsprechenden Kurvenverlauf zeigen nur kalt gefällte Präparate. Im Sinne der Kristallisationsregeln von Tammann[2]) und Haber[3]) sind bei schneller Fällung in der Kälte aus konzentrierter Lösung von vornherein kleine Teilchen zu erwarten: Die Häufungsgeschwindigkeit ist groß gegenüber der Keimbildungs- oder Kristallisationsgeschwindigkeit.

2. Alle heiß gefällten Präparate ordnen sich ein in die Schemata II und III. Dabei gehören zu III die Präparate, die unter Bedingungen hergestellt wurden, bei denen besonders große Teilchen zu erwarten sind.

3. Die Präparate (11) und (21) lassen erkennen, daß auch bei Fällung in der Kälte Präparate vom Typ II entstehen können, wenn nur andere Bedingungen (große Verdünnung der Lösungen, langsame Fällung) für die Ausbildung größerer Teilchen gegeben sind. Die Fig. 3 zeigt eine mit dem Präparat (21) aufgenommene Kurve, deren Verlauf, wie man sieht, genau dem Schema II entspricht.

---

[1]) Zwischen Einfluß der Teilchengröße und Einfluß des „Ordnungszustandes", d. h. der größeren oder kleineren Zahl von Fehlstellen im Gitter wurde hierbei nicht unterschieden. [2]) Tammann, G., Kristallisieren und Schmelzen. 1903, S. 148. [3]) Haber, F., Ber. dtsch. chem. Ges. 55 (1922) 1717.

4. Das EmV bei Zimmertemperatur der kalt gefällten Präparate ist infolge kleinerer Teilchen und dementsprechend größerer Oberfläche wesentlich höher als das der heiß gefällten Präparate (vgl. Tabelle 1, S. 250). Es sei erwähnt, daß unter gewissen Voraussetzungen aus dem EmV auch quantitative Aussagen über die Teilchengröße möglich sind[1]).

5. Die Teilchengröße der Präparate wurde mittels Okular- und Objektmikrometer unter dem Mikroskop ausgemessen. Die mittlere Teilchengröße (wegen der länglichen, oft nadelförmigen oder scherenartigen Form der Kriställchen getrennt in Länge und Breite angegeben) zeigt deutlich eine Zunahme von den kalt, aber in verdünnter Lösung gefällten Präparaten (11) und (21) bis zum Präparat (22), das in der Absicht hergestellt worden war, extrem große Teilchen zu erhalten (vgl. Tabelle 1, S. 250).

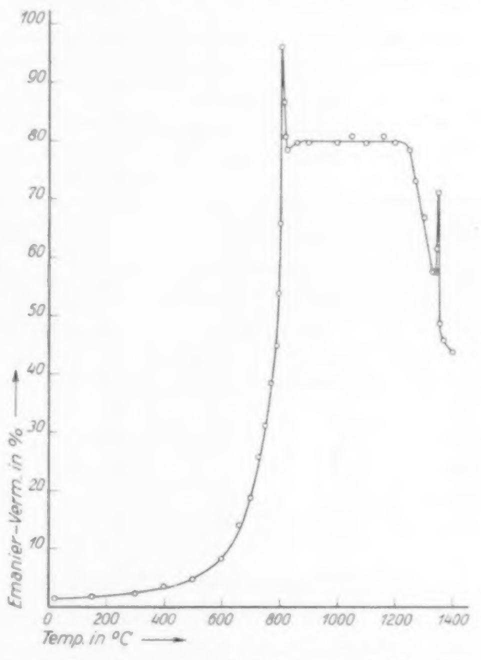


Fig. 3. Das thermische Verhalten von $BaCO_3$ (21).

6. Um auch bei den der mikroskopischen Untersuchung nicht zugänglichen, kalt gefällten Präparaten einen Anhalt für die Größenordnung der Teilchen zu haben, wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen gemacht. Die Versuchsbedingungen (Röhrchendurchmesser, Aufnahmezeit usw.) wurden dabei in einer für diesen qualitativen Vergleich ausreichenden Weise konstant gehalten. Die Präparate vom Typ I zeigen eine deutliche Linienverbreiterung. Die Größe der primären Kristallite liegt demnach zwischen 10^{-5} und 10^{-6} cm[2]). Die heiß gefällten Präparate vom Typ II und III ergeben fast alle

[1]) Über diese Zusammenhänge, die zuerst von M. HECKTER (Glastechn. Ber. 12 (1934) 156) formuliert wurden, soll in einer besonderen Arbeit berichtet werden.
[2]) Z. B.: GLOCKER, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen.

scharfe Reflexe, Kristallitgröße also zwischen 10^{-4} und 10^{-5} cm. Die Aufnahmen der Präparate (2), (4), (11) und (21) nehmen eine Zwischenstellung ein. Die Linien sind deutlich verbreitert, aber nicht so stark wie bei den kalt gefällten. Werden die Präparate über ihre jeweils verschiedene Rekristallisationstemperatur[1]) erhitzt, so zeigt sich bei allen eine Auflösung der Linien in einzelne Reflexpunkte: Die Kristallite sind durch Alterung, wenigstens teilweise, über 10^{-4} cm gewachsen.

Tabelle 1.

Zusammenhang zwischen Teilchengröße und EmV-Kurven beim $BaCO_3$.

Präparat Nr.	Wesentlichste Unterschiede in der Herstellung	EmV in Proz. bei Zimmertemperatur	Mittlere Teilchengröße in μ Länge	Breite	Mittlere Kristallitgröße in μ nach Pulveraufnahmen	Kurventyp
(1) (3) (5) (7) (17) (19)	Kalt gefällt aus konz. Lösung	3—4	gestaltlose Körner und Haufen		10^{-2} — 10^{-1}	I (I[illegible]
(21) (11)	aus verdünnter Lösung	1·8 1·7	< 1	< 1		
(2) (4) (20) (18)	Heiß gefällt aus konz. Lösung	1·9 1·6	1	< 1		II
		1·3 1·1	5	1		
(8) (10)	aus verdünnter Lösung	0·9 0·6	7	2	10^{-1} — 1	II—III
(12)	„ „ „	0·6	12	4		III
(22)	„ „ „	< 0·1	30	10		
Rekristallisiert		< 0·1—0·5	Bruchstücke oder zusammengebackene Kristalle		z. T. > 1	IV

Die Erkenntnis des wesentlichen Einflusses der Teilchengröße auf das thermische Verhalten ermöglicht nun eine genaue Analyse des Kurvenverlaufs bei den einzelnen Typen, insbesondere eine Beantwortung der Frage nach den Ursachen des früheren oder späteren Anstiegs und des verschiedenen Verhaltens am Umwandlungspunkt.

Der Anstieg.

Beim Kurventyp I setzt der Anstieg am frühesten ein, nämlich im Mittel bei 450°. Beim Präparat (22), das von allen die größten Teilchen besitzt, findet vor der Umwandlung überhaupt keine Erhöhung des EmV statt (Fig. 4, 1. Kurve). Wie man in der Figur sieht, liegt das EmV noch bei 805° unter 5% und erreicht bei 810°

[1]) Vgl. S. 252ff.

fast 70%[1]). Die Erklärung für diese Unterschiede gibt folgende Überlegung:

Die Möglichkeiten für die Emanation, durch Diffusion aus dem Kristall zu entweichen, wachsen mit steigender Temperatur und ganz besonders bei Erreichung der Auflockerungstemperatur[2]). Die Temperatur, bei der sich die Gitterauflockerung durch eine erhöhte Emanationsabgabe bemerkbar macht, ist aber eine Funktion der Teilchengröße[3]). Der schnellere Anstieg des EmV wird nämlich einsetzen bei der Temperatur, bei welcher die Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit eine merkliche Erhöhung der aus den Teilchen herauskommenden Emanationsmenge herbeiführt, d. h., wenn der Diffusionsweg pro mittlere Lebensdauer größenordnungsmäßig mit der Teilchengröße vergleichbar wird. Bei sehr kleinen Teilchen wird dazu schon die einer relativ niedrigen Temperatur entsprechende Diffusionsgeschwindigkeit genügen. (Hinzu kommt, daß bei kleinen Teilchen immer eine größere Zahl von Fehlstellen im Gitter vorhanden sein wird.)

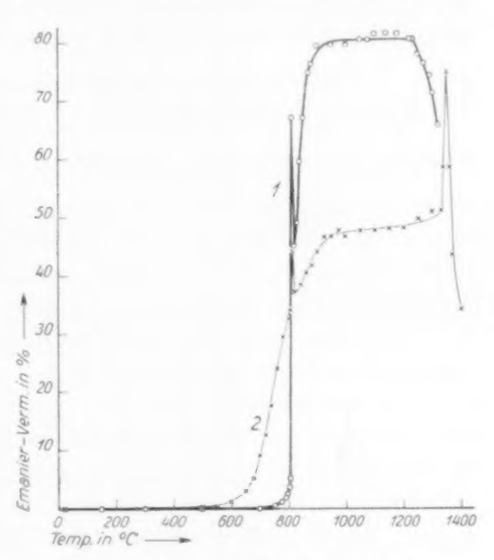


Fig. 4. Das thermische Verhalten von $BaCO_3$ (22).

Bei sehr großen Teilchen kann es sein, daß selbst die starke Zunahme der Diffusion bei Erreichung der Platzwechseltemperatur[2]) nicht ausreicht, um eine nachweisbare Erhöhung des sehr kleinen EmV zu erhalten. Bei den meisten mittleren Teilchengrößen wird dagegen diese Temperatur, bei der eine durch die hinzukommende Diffusion verstärkte Emanationsabgabe einsetzt, mit der Platzwechseltemperatur zusammenfallen. Diesen Vorstellungen entspricht auch die Tatsache,

[1]) Derartige schnelle Veränderungen des EmV waren wieder nur mit dem Elektrometer genau zu verfolgen (vgl. erste Arbeit, S. 236). [2]) Vgl. erste Arbeit, S. 237. [3]) Und des „Ordnungszustands".

daß mit wachsender Teilchengröße der EmV-Anstieg nicht nur später, sondern auch immer steiler einsetzt.

Zwischen den beiden anfangs genannten Extremen werden also bei Veränderung der Teilchengröße alle möglichen Übergänge auftreten. So liegt bei den Kurventypen II und IV die extrapolierte Auflockerungstemperatur bei 750°. Und die Kurven der Präparate (8) und (10) stellen Übergänge zwischen den Typen II und III dar: Sie zeigen vor der Umwandlung schon einen geringen Anstieg, nach der Umwandlung aber einen Verlauf wie beim Typ III. (8) wurde unter Schema II, dem es näher liegt, eingeordnet, (10) unter Schema III.

Das thermische Verhalten nach der Umwandlung.

Typ I: Durch die Umwandlung wird offensichtlich ein Vorgang ausgelöst[1]), der das EmV schnell absinken läßt (siehe Fig. 1, 2 und 5). Es findet eine Alterung der sehr kleinen Teilchen statt, die bei etwa 1000° beendet ist. Röntgenaufnahmen von Präparaten, die bis zu dieser Temperatur erhitzt worden sind, zeigen Auflösung der Linien in Interferenzpunkte. Nach 1000° beginnt dann allmählich die Auflockerung des hexagonalen Bariumcarbonats, bis sich bei 1350° das Carbonat zersetzt.

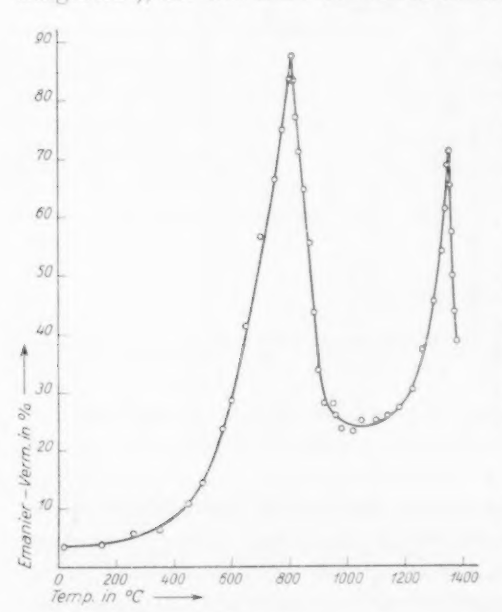


Fig. 5.
Das thermische Verhalten von $BaCO_3$ (19).

Werden die Präparate auf dem Anstieg isotherm (bis zu 1 Stunde) erhitzt, so bleibt das EmV konstant, es findet keine Alterung oder Ordnung statt. Erst ein längeres Tempern unmittelbar vor der Umwandlung verändert die Präparate: Wird nach dem Tempern die Umwandlungstemperatur überschritten, so fällt das EmV nicht mehr steil ab, sondern allmählich und, je nach dem Grad der vorher-

[1]) Vgl. dazu BORCHERT, W., Z. Kristallogr. **95** (1936) 28.

gehenden Alterung, bei verschiedenen Temperaturen. Das bedeutet also einen Übergang zu dem Verhalten der Präparate mit größeren Teilchen.

Typ II: Das EmV bleibt nach der Umwandlung über fast 400° konstant (siehe Fig. 1 und 3). Präparate, deren Erhitzung vor 1200° abgebrochen wird, zeigen bei erneutem Erhitzen genau die gleiche Kurve (auch in der Höhe des EmV). Es hat also (wie Röntgenaufnahmen bestätigen) keine merkliche Alterung durch das erstmalige Erhitzen stattgefunden, da ja von vornherein größere Kristalle vorliegen. Die Rekristallisation beginnt vielmehr bei diesen Präparaten erst bei etwa 1200°, wie man am Absinken des EmV sieht. Dabei ist zu beobachten, daß die frisch hergestellten Präparate etwas früher (bis zu 1100°) rekristallisieren.

Das konstante EmV nach der Umwandlung liegt zwischen 70% und 80%. Das bedeutet, daß in dem Kristallgitter auch bei immer größerer Aufweitung durch Erhöhung des Energieinhalts noch immer 20% der Thoremanation stecken bleiben. Nur bei einem völlig ungeordneten Gitterzustand wie im Augenblick der Umwandlung kann Thoron zu annähernd 100% entweichen. Das maximale EmV von etwa 80% des aufgelockerten, aber geordneten Gitters ist dennoch erstaunlich hoch, denn es besagt, daß der Gitterzustand in seiner Offenheit dem eines Gel-artigen Eisenhydroxyds bei Zimmertemperatur entspricht. Dieser bei relativ niedriger Temperatur hochdisperse Zustand ist eine Folge der Umwandlung. Gerade am Umwandlungspunkt besitzen ja diese Stoffe auch eine große Reaktivität, wie besonders HEDVALL gezeigt hat.

Typ III: Bei diesen Präparaten (siehe Fig. 1 und 4) findet erst durch die Umwandlung eine Auflockerung statt. Das maximale EmV wird aber noch nicht gleich erreicht, die Kurven steigen daher nach der Umwandlung weiter an, wieder bis auf 70% bis 80%. Die Rekristallisation setzt wie beim Typ III bei etwa 1200° ein.

Typ IV: Sind die Präparate einmal über ihre Rekristallisationstemperatur erhitzt worden (natürlich nicht über die Dissoziationstemperatur hinaus), so zeigen sie bei wiederholtem Erhitzen alle den gleichen Kurvenverlauf schon von Beginn an (siehe Fig. 1, 2 und 4). Nur die Höhe der Kurven ist verschieden (zwischen 10% und 50% nach der Umwandlung), und zwar am niedrigsten bei den Präparaten vom Typ I. Diese altern also am leichtesten und dabei auch am stärksten.

Auffallend ist, daß auch die Präparate vom Typ III dieselbe Wiederholungskurve zeigen, also beim zweiten Erhitzen einen früheren Anstieg als beim erstmaligen (Fig. 4). Hierin kommt zum Ausdruck, daß diese großen Kristalle (wie unter dem Mikroskop zu erkennen), beim ersten Erhitzen in kleinere Bruchstücke zersprengt werden, die dann einen früheren Anstieg ermöglichen. Die niedrigere Höhe der zweiten Kurve nach der Umwandlung zeigt aber, daß durch die Alterung (ab 1200°) das relativ feinkörnige Material in dem Kristallpulver verringert worden sein muß.

Das kolloide $BaCO_3$.

Zum Schluß sei noch das kolloide Bariumcarbonat erwähnt. Das Kolloid[1]) wurde in der Absicht hergestellt, ein Präparat mit extrem kleinen Teilchen untersuchen zu können. Das EmV bei Zimmertemperatur war, wie zu erwarten, sehr hoch, nämlich 19%. Wie die Kurve zeigt, findet schon vor der Umwandlung bei etwa 700° eine Rekristallisation des Kolloids statt, so daß nach der Umwandlung das EmV nicht abfällt. Es ist möglich, daß diese Rekristallisation durch eine noch vorhandene Verunreinigung von Dimethyl-Bariumcarbonat ausgelöst wird. Die zweite Erhitzungskurve eines bereits über 700° erhitzten Kolloids ist identisch mit denen aller übrigen Präparate.

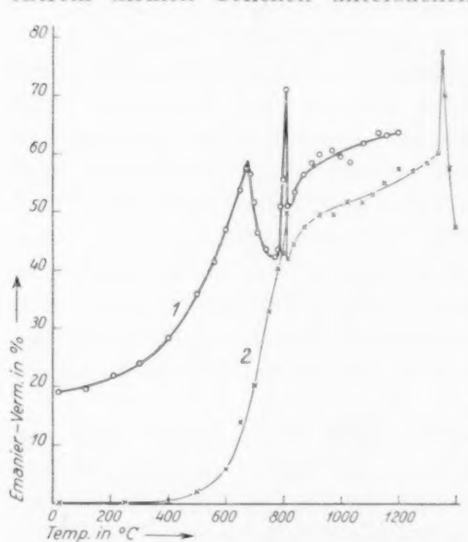


Fig. 6. Das thermische Verhalten des kolloiden $BaCO_3$.

Strontiumcarbonat.

Herstellung der Präparate.

Von den unter den gleichen Gesichtspunkten wie beim Bariumcarbonat hergestellten Strontiumcarbonaten seien folgende fünf Gruppen genannt:

[1]) v. Buzágh, A., loc. cit.

Präparate (1), (3), (9): Fällung aus Strontiumnitratlösung in der Kälte mit einem Überschuß von Ammoncarbonat.

Präparate (4), (8): Wie vorhergehende Gruppe, aber Fällung in der Hitze.

Präparate (5), (11): Fällung aus einer klaren Lösung von $Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ (Merck, rein) durch Einleiten von CO_2.

Präparate (6), (10): Wie Gruppe zuvor, aber Fällung in der Hitze.

Präparat (13): Es war beabsichtigt, durch Fällung mit Ammoncarbonat in der Kälte ein Präparat herzustellen, das möglichst wenig mit Strontiumnitrat verunreinigt sein konnte. Es wurde daher die Strontiumnitratlösung in der Kälte in einen zehnfachen Überschuß von Ammoncarbonat unter Rühren eingetropft und der Niederschlag (etwa 1 g) mit über 2 Litern heißem Wasser gewaschen. Diphenylamin zeigte danach nur noch ganz schwache Reaktion.

Die Präparate wurden mit kaltem bzw. heißem Wasser gewaschen, bei 100° bis 120° getrocknet und über Calciumchlorid aufbewahrt.

Die typischen Kurven.

Wie die Fig. 7 zeigt, erhält man beim Strontiumcarbonat im wesentlichen die gleichen Erhitzungskurven wie beim Bariumcarbonat. Die gleich bezeichneten Typen entsprechen einander. Die in analoger Weise hergestellten Präparate gehören aber nicht immer dem gleichen Kurventyp an: Beim Strontiumcarbonat wurden bei der beschriebenen Fällung in der Hitze mit Ammoncarbonat (Schema III) offenbar zufällig Präparate mit größeren Teilchen erhalten als bei der Fällung mit CO_2 (Schema II). Beim Bariumcarbonat gehören diese beiden Präparatgruppen dem gleichen Typ II an. Das Schema IV (identisch mit III) stellt wie beim Bariumcarbonat die EmV-Kurven aller schon einmal über ihre Rekristallisationstemperatur erhitzten Präparate bei wiederholtem Erhitzen dar, wobei nur die Höhe des EmV nach der Umwandlung zwischen 10% und 50%

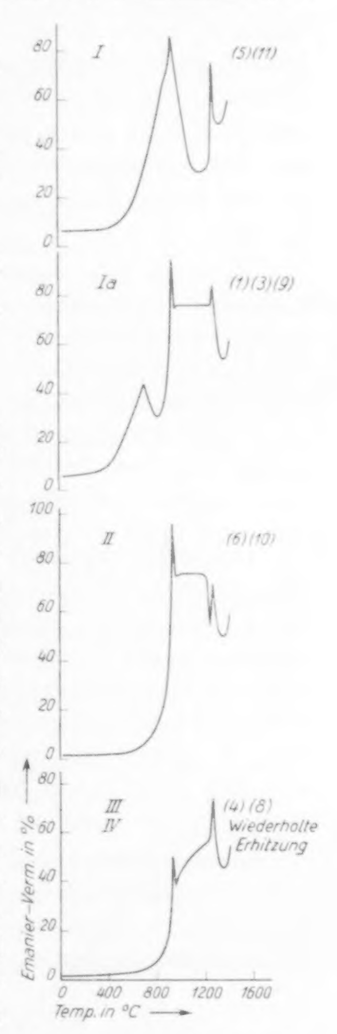


Fig. 7. Die typischen Kurven des $SrCO_3$.

schwanken kann. Das maximale EmV, abgesehen von der Spitze, liegt wieder wie beim Bariumcarbonat zwischen 70% und 80%, was zu den gleichen Folgerungen wie dort führt.

Enantiotrope Umwandlungen; Dissoziation.

Die Umwandlung des rhombischen in das hexagonale Strontiumcarbonat wurde im Mittel aus 33 Versuchen zu **925°** (± 10°) gefunden, in Übereinstimmung mit der von BOEKE und EITEL[1]) bestimmten Temperatur von 926°. Der reversible Verlauf der Umwandlung zeigt sich in gleicher Weise wie beim Bariumcarbonat bei den Abkühlungskurven und beim erneuten Erhitzen.

Die Dissoziationstemperatur ergibt sich aus 20 Kurven zu **1260°** (± 10°)[2]).

Nach der Dissoziation findet man beim Erhitzen bis auf 1400° noch eine beginnende Auflockerung des gebildeten *SrO*. Dabei müssen aber wie beim Calciumcarbonat bei Temperaturen über 1300° Magnesiumoxydschiffchen verwendet werden, da beim Erhitzen in unglasierten Porzellanschiffchen ein steiler Abfall des EmV bei 1320° eine Reaktion des *SrO* mit der Kieselsäure des Schiffchens anzeigt.

Einfluß der Teilchengröße.

Das unterschiedliche Verhalten der Präparate ist im wesentlichen wieder auf die verschiedene Teilchengröße zurückzuführen. Die Präparate vom Typ I und II verhalten sich genau wie die entsprechenden des Bariumcarbonats. Bei den Präparaten vom Typ III findet im Gegensatz zum Bariumcarbonat vor der Dissoziation keine merkliche Rekristallisation statt. Diese Präparate verändern daher auch ihr Verhalten beim wiederholten Erhitzen nicht, die Schemata III und IV sind beim Strontiumcarbonat identisch. (Typ Ia siehe nächsten Abschnitt.)

In der Tabelle 2 sind die Werte für das EmV bei Zimmertemperatur, die mikroskopisch ausgemessene Teilchengröße und die röntgenographisch bestimmte Kristallitgröße mit den dazugehörigen Kurventypen zusammengestellt.

[1]) BOEKE, H. E., loc. cit. EITEL, W., Z. Kristallogr. **61** (1925) 595. [2]) Nach verschiedenen Autoren: 1255° bis 1289°. Vgl.: GMELIN, Handb. d. anorg. Chem., System Nr. 29. S. 192.

Tabelle 2.
Zusammenhang zwischen Teilchengröße und EmV-Kurven beim $SrCO_3$.

Präparat Nr.	Wesentlichste Unterschiede in der Herstellung	EmV in Proz. bei Zimmertemperatur	Mittlere Teilchengröße in μ Länge	Breite	Mittlere Kristallitgröße in μ nach Pulveraufnahmen	Kurventyp
(5) (11)	Kalt gefällt	6·6 6·1	<1	<1	10^{-2} — 10^{-1}	I
(1) (3) (9)	aus konz. Lösung	6—7	Rundliche Körner von 1—10 μ ⌀			Ia
(13)	aus verdünnter Lösung	1·6	5	2	10^{-1} — 1	I—II
(6) (10)	Heiß gefällt	1·4 1·3	5	1—2		II
(4)	„ „	1·5[1]	10	3		III
(8)	„ „	1·3	30	5		III
Rekristallisiert		$<$ 0·1—0·5	Bruchstücke oder zusammengebackene Kristalle		z. T. >1	IV

Einfluß von Verunreinigungen.

Die mit Ia bezeichneten Präparate sollten auf Grund ihrer Herstellung und Teilchengröße ebenfalls eine Alterung am Umwandlungspunkt zeigen. Der Grund für das Ausbleiben liegt (wie beim kolloiden Bariumcarbonat) darin, daß schon vor der Umwandlung eine Rekristallisation einsetzt. Man sieht deutlich (Fig. 7 und 8), wie das EmV nach dem ersten Maximum bei etwa 700° auf den späteren Anstieg des Kurventyps II absinkt. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in einer spurenweisen Verunreinigung der Präparate mit Strontiumnitrat, die aber (wie beim $BaCO_3$) gewichtsmäßig nicht festzustellen war: Bis 800° erhitzte Präparate zeigten nur eine ganz geringe Gewichtsabnahme (wahrscheinlich adsorbiertes Wasser), die nicht größer war als bei Präparaten ohne dieses Maximum. Einen Hinweis auf eine solche Verunreinigung lieferten zunächst die Kurven der aus Hydroxyd und CO_2 hergestellten Präparate (Schema II), bei denen kein Maximum bei 700° auftrat. Der Beweis dafür wurde durch das Verhalten des Präparats (13) erbracht. Dieses wurde wie die Präparate vom Typ Ia durch Fällung mit Ammoncarbonat in der Kälte hergestellt, aber unter Bedingungen, die die Möglichkeit

[1]) Das EmV der Präparate (4) und (8) ist für die großen Teilchen verhältnismäßig hoch. Das hat seinen Grund darin, daß, wie unter dem Mikroskop zu erkennen, die großen Kristalle an den Enden ausgefranzt und mit vielen feinen Spitzen besetzt waren, wodurch die Oberfläche vergrößert wird.

einer Verunreinigung mit Strontiumnitrat verringerten. Wie man aus der Erhitzungskurve (Fig. 9) erkennt, hatte diese Herstellung den gewünschten Erfolg: Das Maximum bei 700° fehlt. (Die Tempe-

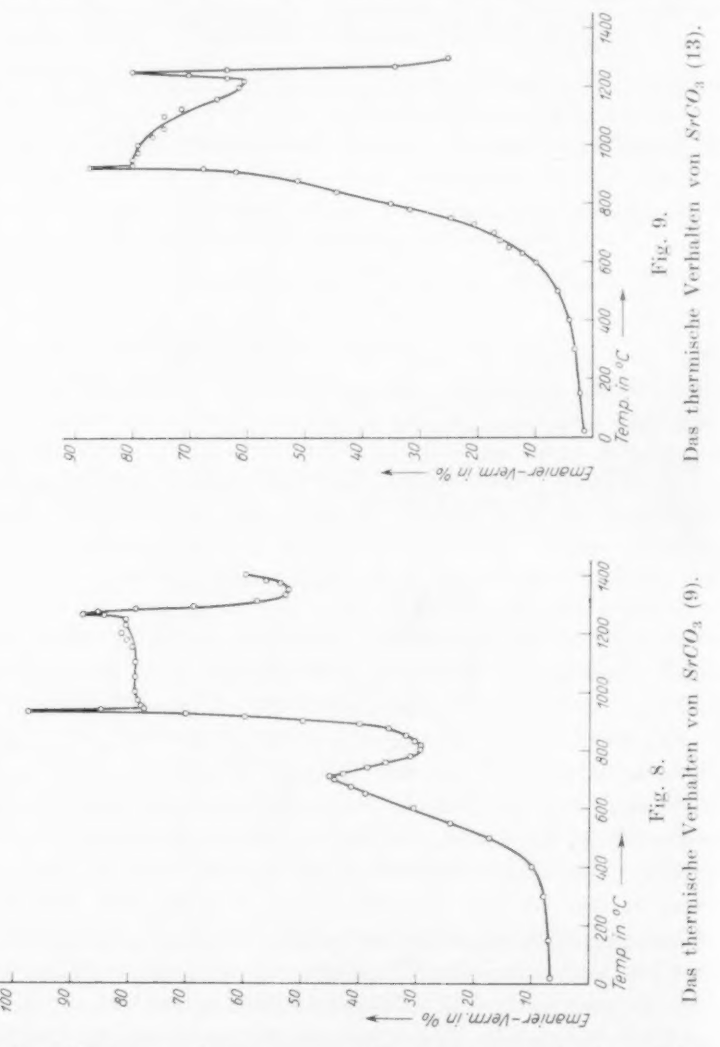


Fig. 9. Das thermische Verhalten von $SrCO_3$ (13).

Fig. 8. Das thermische Verhalten von $SrCO_3$ (9).

ratur des Maximums hängt eventuell zusammen mit dem Schmelzpunkt des Strontiumnitrats bei 645°.) Es findet vor der Umwandlung also keine durch Abgabe der Verunreinigung ausgelöste Rekristallisation statt; diese setzt daher erwartungsgemäß bei der Umwand-

lung ein. Durch die Art der Herstellung (große Verdünnung, langsame Fällung und langes Waschen mit heißem Wasser) ist aber ein Präparat mit etwas größeren Teilchen entstanden. Die Alterung am Umwandlungspunkt geht daher nur langsam vor sich, die Kurve stellt einen Übergang zwischen den Typen I und II dar.

Zusammenfassung.

Die bei der Untersuchung der Erdalkalicarbonate gemachten Erfahrungen zeigen einen wesentlichen Einfluß der Teilchengröße auf den Verlauf der EmV-Kurven und dementsprechend auf das thermische Verhalten der Carbonate (Auflockerung, Verhalten am Umwandlungspunkt, Rekristallisation). Geringe Herstellungs- und dadurch bedingte Teilchengrößen-Unterschiede ergeben mannigfaltige Kurvenformen. Die charakteristischen davon sind in den „typischen Kurven" dargestellt, zwischen denen durch Präparate mit geeigneter Teilchengröße kontinuierliche Übergänge möglich sind.

Auch der Einfluß nicht wägbarer Spuren von Verunreinigungen auf den Gitterzustand kann aus den EmV-Kurven erkannt werden.

Es ist wahrscheinlich, daß Unterschiede und scheinbare Widersprüche, die in einigen Fällen bei früheren Untersuchungen mit der Emaniermethode aufgetreten sind, auf derartigen Teilchengrößen-Unterschieden oder auf Spuren von Verunreinigungen bei der Herstellung beruhen, die der radioaktive Indikator mit größter Empfindlichkeit registriert. Nur dann können derartige kleinste Strukturänderungen im EmV nicht zum Ausdruck kommen, wenn sie durch andere, größere Veränderungen des molekularen Gefüges überlagert werden, denn das EmV spricht ja immer auf alle Vorgänge (Veränderungen der Oberfläche und der inneren Struktur) gleichzeitig an. Einmal richtig erkannt, ermöglichen die EmV-Kurven in vielen Fällen neue Aussagen über den Zustand und das Verhalten fester Körper. Die Ergebnisse der Emaniermethode sind daher, besonders natürlich in Verbindung mit denen anderer Untersuchungsmethoden, geeignet, das Studium des festen Körpers und darüber hinaus der Reaktionen im festen Zustand zu fördern.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Hahn, sage ich für alle Förderung meinen aufrichtigen Dank.

Es ist mir ein Bedürfnis, auch Herrn Dr. H. J. Born für seine stete Hilfsbereitschaft zu danken.

Zur Konstitution der sogenannten „Oxoniumverbindungen".

(Raman-spektroskopische Untersuchungen an Säureadditionsverbindungen einfacher aliphatischer Alkohole und Äther[1] [2].)

Von

G. Briegleb und **W. Lauppe.**

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 37.)

Die bisher zur Deutung der Konfiguration der einfachsten Vertreter der Sauerstoff-Additionsverbindungen mit anorganischen Säuren angestellten physikalisch-chemischen Untersuchungen und theoretischen Überlegungen sind — wie kritische Betrachtungen zeigen — unzulänglich und keinesfalls überzeugend. Jedenfalls ist es nicht berechtigt, diese Verbindungen in Analogie zu den Ammoniumverbindungen schlechthin als Oxoniumsalze zu bezeichnen, z. B. $\left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>OH\right]^{+} Hal^{-}$. Wir haben mit eingehenden physikalisch-chemische Untersuchungen zur Deutung des Bindungsmechanismus in diesen Verbindungen begonnen. Im folgenden werden die Ergebnisse von Raman-spektroskopischen Untersuchungen von Lösungen der Verbindungen CH_3OH, HCl bzw. HBr; C_2H_5OH, HCl bzw. HBr und $(CH_3)_2O$, HCl bzw. HBr und $(C_2H_5)_2O$, HCl bzw. HBr in überschüssigem Halogenwasserstoff mitgeteilt. Die Spektren der Additionsverbindungen sind gegenüber den Spektren der Komponenten charakteristisch verändert. Die nähere Diskussion der Spektren führt zu dem Ergebnis, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die Sauerstoffadditionsverbindungen in ihren Lösungen in Halogenwasserstoffsäuren bei tiefen Temperaturen nicht als Oxoniumsalze $\left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>O-H\right]^{+} Hal^{-}$, sondern in einer Form mit valenzmäßig vierwertigem Sauerstoff $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>O<\!\!\begin{matrix} H \\ Hal \end{matrix}$ vorliegen. Verbindungen von

---

[1]) Dissertation der Technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B., eingereicht April 1936 bei der Abteilung für Chemie.

[2]) III. Mitteilung über Raman-spektroskopische Untersuchungen an Molekülverbindungen: II. Mitteilung Briegleb, G. und Lauppe, W., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 42. XII. Mitteilung über zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Zusammenfassung bei Briegleb, G., „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur". Stuttgart, Enke 1937.

diesem Typus sollen als „Oxanverbindungen“ bezeichnet werden. Nähere Untersuchungen zur weiteren Unterbauung der Ergebnisse der RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen sind im Gange.

In einer früheren Arbeit[1]) und vor allem in einer demnächst in den Ber. d. dtsch. chem. Ges. erscheinenden kritischen Zusammenstellung konnte gezeigt werden, daß die bisher für bestimmte Konfigurationsformeln der einfachsten Säure-Additionsverbindungen mit Alkoholen und Äthern angeführten theoretischen und experimentellen Beweise durchaus unzulänglich und keinesfalls überzeugend sind. Entgegen der in vielen organischen und anorganischen Lehrbüchern und Monographien vertretenen Meinung, daß die Konfiguration jedenfalls der einfachsten Vertreter der Sauerstoff-Additionsverbindungen mit anorganischen Säuren sichergestellt sei, erscheint es uns, von einigen wenigen Ausnahmen[2]) abgesehen, notwendig, alle bisherigen physikalischen Untersuchungen an diesen Verbindungen (Absorptionsspektren, Refraktion, Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante bzw. Dipolmoment usw.) von neuem und unter anderen Bedingungen zu wiederholen. Wir haben solche Untersuchungen in Angriff genommen und wollen im folgenden zunächst über die Ergebnisse RAMAN-spektroskopischer Messungen berichten. Diese sollen einen ersten experimentellen Beitrag dazu liefern, zwischen folgenden vier Konfigurationsmöglichkeiten[3]) der Säure-Äther- bzw. Alkoholverbindungen zu unterscheiden:

1. Valenzmäßig vierwertiger Sauerstoff

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>O<\!\!\begin{matrix} H \\ X \end{matrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>O<\!\!\begin{matrix} H \\ X \end{matrix}.$$

Wir wollen diese Verbindungen „Oxanverbindungen“ nennen. Z. B. $(CH_3)_2O\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$ = Dimethylchloroxan.

2. „Oxoniumsalze“

$$\left[\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>O-H\right]^+ X^- \quad \text{bzw.} \quad \left[\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>O-H\right]^+ X^-.$$

Der Name „Oxonium“ soll nur verwendet werden, wenn der Salzcharakter der Sauerstoffadditionsverbindung einwandfrei erwiesen ist.

---

[1]) BRIEGLEB, G. und LAUPPE, W., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 154. [2]) Mit Ausnahme z. B. einiger Leitfähigkeitsmessungen. [3]) Über die Deutung anomal zusammengesetzter Verbindungen vgl. BRIEGLEB, G. und LAUPPE, W., loc. cit.

3. Nebenvalenzbindung mit VAN DER WAALSschen Kräften. (Dipoleffekte und quantenmechanische Störungseffekte 2. Ordnung.)

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>O\ldots HX \quad \text{bzw.} \quad ROH\ldots HX.$$

4. Eine besondere Art der Wechselwirkung ist der von LATIMER und RODEBUSCH u. a.[1]) beschriebene Mechanismus der „hydrogen bond", bei der der Wasserstoff zwischen dem O und dem Hal nach Art eines Austauschresonanzeffektes die Bindung bewirkt

$$\begin{matrix} R \\ \cdot\cdot \\ :\overset{}{O}: \leftarrow H \rightarrow :\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:. \\ \cdot\cdot \\ R \end{matrix}$$

Es können im übrigen bei ein und derselben Verbindung Gleichgewichte zwischen den genannten Konfigurationstypen bestehen. Die Gleichgewichte können je nach Aggregatzustand und äußeren physikalisch-chemischen Bedingungen mehr oder weniger extrem zugunsten einer Konfiguration verschoben sein (vgl. auch S. 272 und 281). Oder es können auch kontinuierliche Übergänge zwischen bestimmten Bindungstypen stattfinden. Es kann z. B., je nach dem Lösungsmittel, die $OHal$-Bindung [Formel (1)] unter dem Einfluß der Lösungsmittelmoleküle verschieden polaren Charakter annehmen, so daß in einem Lösungsmittel die Alkohol- bzw. Ätheradditionsverbindungen z. B. besser durch Formel (1) und in einem anderen Lösungsmittel besser durch Formel (2) wiederzugeben sind.

I. Experimentelles zu den RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen.

1. Apparative Anordnung.

Die Versuchsanordnung gestattet sowohl Aufnahmen bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen bis zu Temperaturen der flüssigen Luft (vgl. Fig. 1). Die RAMAN-Küvette K taucht in einen DEWAR-Becher, der mit einer auf verschiedene Temperaturen einstellbaren Badflüssigkeit gefüllt ist. Die Einstrahlung des Hg-Lichtes erfolgt durch einen seitlichen Sichtstreifen[2]). Die in eine Zylinderblende B

---

[1]) LATIMER und RODEBUSCH, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 1419; SIDGWICK, N. V., „Electronic Theorie of Valence", Oxford 1927. Chem. Soc. Ann. Dep. **30** (1934) 115; **31** (1935) 34; BERNAL und MEGAW, Poc. Roy. Soc. London (A) 151 (1935) 384. [2]) Da das DEWAR-Gefäß aus Hartglas bestand, waren die eingestrahlten ultravioletten Quecksilberlinien p, q, o and m und dementsprechend auch die zugehörigen RAMAN-Linien schwach.

eingekittete Küvette K wird nach der Füllung in die zum Spektrographen justierte Führungsschiene T eingeschoben. Ein Prisma P wirft das Streulicht in den Spektrographenspalt. Als Badflüssigkeit, die intensiv gerührt wurde, diente bei unseren Versuchen Methylalkohol. Die Kühlung erfolgte durch flüssige Luft, die mit regulierbarer Geschwindigkeit in ein in die Badflüssigkeit eintauchendes U-Rohr tropfte.

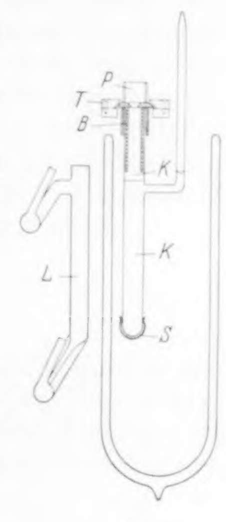


Fig. 1.

Bei scharfen RAMAN-Linien ließ sich die Wellenlänge im violetten Teil des Spektrums auf 0·5 und im längerwelligen Teil des Spektrums auf 1 Å genau angeben.

2. Darstellung der Substanzen und Herstellung der Lösungen.

$(CH_3)_2O$: Der nach Vorschrift von ST. GOLDSCHMIDT[1]) aus CH_3OH und H_2SO_4 hergestellte Äther wurde in einer STOCK-Vakuumapparatur durch fraktionierte Destillation aus geeigneten Kältebädern sorgfältig gereinigt. Der Dampfdruck war in Übereinstimmung mit Literaturangaben.

$(C_2H_5)_2O$: Der „Merck pro anal." Äther wurde über Na getrocknet und in der Vakuumapparatur destilliert.

CH_3OH und C_2H_5OH: Die Präparate Merck pro anal. wurden in üblicher Weise sorgfältig von Resten H_2O befreit.

HCl: Die aus $NaCl$ und H_2SO_4 (Merck pr. anal.) in einer verschmolzenen Glasapparatur dargestellte Salzsäure wurde in einer STOCK-Apparatur aus Kältebädern in üblicher Weise fraktioniert destilliert. Die Reinheitskontrolle geschah durch Dampfdruckmessungen.

HBr: Der aus Br mit P und H_2O in bekannter Weise gewonnene Bromwasserstoff wurde durch ein Bad von $-35°$ über auf Glaswolle verteilten P geleitet. Er passierte dann ein Bad von $-65°$ C und wurde in flüssiger Luft aufgefangen. Die anschließende Reinigung geschah in einer STOCK-Apparatur und wurde ebenfalls durch Dampfdruckmessungen kontrolliert.

[1]) GOLDSCHMIDT, ST., Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 44.

$(C_2H_5)_2O$, HCl; $(CH_3)_2O$, HCl; $(C_2H_5)_2O$, HBr; $(CH_3)_2O$, HBr: Die Säureadditionsverbindungen der Äther lösen sich leicht in überschüssigen flüssigen Halogenwasserstoffsäuren. Der Dampfdruck bleibt auch bei höheren Temperaturen relativ niedrig. Es kamen nur Lösungen in überschüssigem HCl und HBr zur Untersuchung (vgl. dazu S. 265). Die Darstellung der Verbindungen, das Lösen in überschüssigem Halogenwasserstoff und das Füllen der Küvette geschah in der an die STOCK-Apparatur angeschmolzenen Apparatur (Fig. 2) in einem Versuchsgang bei den in den Tabellen 1 bis 8 angegebenen tiefen Temperaturen, ohne daß die Lösungen jemals auf höhere Temperaturen oder mit Luft in Berührung kamen[1]). Eine genügende Menge Äther wurde aus dem Vorratsgefäß der STOCK-Apparatur in G destilliert und unter Kühlung (siehe die Angaben in Tabelle) sehr vorsichtig bei geschlossenem Hahn H_2, HCl bzw. HBr durch das Kapillarrohr R eingeleitet. Die Lösungen der Additionsverbindungen in HCl bzw. HBr (Konzentrationsangaben in den Tabellen 1 bis 8) werden, nachdem durch einen großen DEWAR-Becher die ganze Apparatur bis $B-C$ auf tiefe Temperatur gebracht war, unter dem eigenen Dampfdruck bei gleichzeitiger Kühlung bei K in die Küvette K hineingedrückt. K wird bei A abgeschmolzen. Der Lösungsrest wurde analysiert.

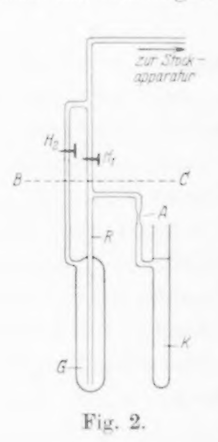


Fig. 2.

CH_3OH, HCl; C_2H_5OH, HCl; CH_3OH, HBr; C_2H_5OH, HBr: Im Gegensatz zu den Ätherverbindungen sind die entsprechenden Alkoholverbindungen nicht so leicht in überschüssigem HCl bzw. HBr löslich. Außerdem haben die Lösungen in über-

[1]) Eine Erwärmung bei der Reaktion — in manchen Fällen schon auf $-10°$ bis $-20°$ — hat vor allem bei den HBr-Verbindungen eine chemische Substitutionsreaktion (Alkylhalogenidbildung) zur Folge. Daher kann man die Mischungen von Äther bzw. Alkohol mit Halogenwasserstoff nicht etwa bei Zimmertemperatur herstellen und dann abkühlen. Die Nichtberücksichtigung solcher chemischer Substitutionsreaktionen stellt die Ergebnisse vieler bisher an den Sauerstoffadditionsverbindungen bei Zimmertemperatur angestellten physikalisch-chemischen Messungen in Frage.

schüssigem Halogenwasserstoff einen viel höheren Dampfdruck als die Ätherverbindungen. Zur Herstellung der Lösungen der Alkoholverbindungen wurde zunächst der Halogenwasserstoff aus der STOCK-Apparatur in *G* hineindestilliert und darauf unter Kühlung mit flüssiger Luft Alkohol anteilweise darauf destilliert. Beim vorsichtigen Auftauen bei den in den Tabellen 1 bis 4 angegebenen Temperaturen (vgl. Anm. 1, S. 264) verbinden sich die Komponenten. Die Menge Alkohol war so bemessen, daß die Lösungen in *HCl* und *HBr* nach dem Auftauen bei den Meßtemperaturen an den Additionsverbindungen annähernd gesättigt waren.

II. Meßergebnisse.

Wie schon bereits erwähnt wurde, kamen nur Lösungen von Äther- und Alkohol-Säureadditionsverbindungen in überschüssigem *HCl* bzw. *HBr* zur Untersuchung; und zwar deshalb, weil nur bei einem Überschuß der Halogenwasserstoffkomponente die aus den Angaben der Tabellen 1 bis 8 und aus der Fig. 3 zu ersehenden Veränderungen der Lösungsspektren gegenüber denen der reinen Komponenten auftraten, während dagegen in den Schmelzen der Verbindungen *HHal*, Äther bzw. *HHal*, Alkohol 1 : 1 die Abweichungen im Vergleich zu den reinen Komponenten im allgemeinen nicht so erheblich waren (vgl. auch S. 281 u. f.)[1]. Ein Überschuß von Halogenwasserstoff erschwert im Gegensatz zu einem Überschuß von Alkohol und Äther nicht die spektroskopische Auswertung, da *HCl* und *HBr* nur eine Linie zum Spektrum beitragen, während im anderen Falle neben dem Spektrum der Additionsverbindung noch das des freien Äthers bzw. Alkohols in Erscheinung treten würde. Bemerkenswerterweise konnte die *HCl*- und *HBr*-Frequenz trotz des Überschusses an Halogenwasserstoffsäure nur in zwei Fällen bei CH_3OH, *HBr* und C_2H_5OH, *HBr* gemessen werden, da in diesen Fällen der *HBr*-Überschuß besonders groß war (vgl. auch S. 283). Bei CH_3OH-*HCl* und bei $(CH_3)_2O$-*HCl* könnte der Frequenzlage nach *e*—1078 (Tabelle 1) bzw. *k*—2825 (Tabelle 5) eventuell von einer *HCl*-Frequenz überlagert sein.

[1]) Nähere Untersuchungen über den Konzentrations- und Temperatureinfluß stehen noch aus. Vgl. auch S. 282.

Tabelle 1.

$CH_3OH + HCl$. Temperatur $-75°$ C. Molverhältnis 1:1·8.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24438	3b	$q-2957$	22482	2	$e-461$
24402	2	$p-2957$	22299	3	$e-644$
24311	1	?	22015	3	$f-986$
24064	1	$k-647$	21946	4	$e-997$
23720	2	$k-991$	21865	5	$e-1078$ [1])
23624	2	$k-1087$			$g-1178$
23533	2	$k-1178$	21758	10	$k-2953$
23348	2b	$k-1363$			$e-1184$
		$i-1178$	21692	7	$k-3019$ [2])
23264	3	$k-1447$	21592	3	$e-1351$
22533	2	$f-468$	21492	5	$e-1451$
			21347	3	$k-3364$

$\Delta\nu'$ cm^{-1} (Mittel): 465 (2), 645 (3), 991 (4), 1083 (5), 1181 (1), 1357 (3), 1449 (5), 2956 (10), 3019 (7), 3364 (3).

Tabelle 2.

$CH_3OH + HBr$. Temperatur $-62°$ C. Molverhältnis 1:5.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24486	1	$q-2909$	22452	4	$e-491$
24456	1	$p-2903$	22317	4	$e-626$
24426	2	$q-2969$	22237	6sb	$k-2474$ [3])
24384	2	$p-2975$	22160	1	$g-884$
24317	$^1/_2$	$k-394$	22114	1	$f-887$ [4])
24248	1	$o-3048$	22053	2	$e-890$
24205	1	$k-506$	22019	2	$f-982$ [4])
24079	1	$k-632$	21957	3	$e-986$
24033	1b	$i-488$	21875	3b	$e-1068$
23672	2b	?	21800	2	$k-2911$
23646	2	$k-1065$	21744	10	$k-2967$
22555	3	$e-388$	21659	5	$k-3052$ [5])
22500	2	$f-501$	21588	2	$i-2963$
			21494	3	$e-1449$

$\Delta\nu'$ cm^{-1} (Mittel): 391 (3), 497 (4), 629 (4), 887 (2), 984 (3), 1066 (3b), 1449 (3), 2907 (4), 2970 (10), 3047 (5).

---

[1]) Statt $g-1184$ kann man eine eventuelle Überlagerung der HCl-Frequenz $\Delta\nu' = k-2846$ annehmen, die dann gegenüber der am reinen flüssigen HCl beobachteten Frequenz $\Delta\nu' = 2800$ verschoben wäre. [2]) Wegen Fehlens von $q-3019$ vgl. Anm. 2, S. 262. [3]) Die Frequenz $\nu' = 22237$ (6sb) ist die dem Spektrum der Verbindung überlagerte HBr-Frequenz und steht ihrer Lage nach in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Salant und Sandow (Physic. Rev. 37 (1931) 373), welche für HBr $\Delta\nu' = 2487$ angeben. [4]) $k-887$ und $k-984$ sind wegen Untergrundsschwierigkeiten nicht sicher auszumessen. [5]) Wegen Fehlens von $q-3047$ vgl. Anm. 2, S. 262.

Tabelle 3.

$C_2H_5OH + HCl$. Temperatur — 75° C. Molverhältnis 1 : 2·1.

ν′	I	Zuordnung	ν′	I	Zuordnung
24462	2	q — 2933	22593	2	f — 408
24420	4	q — 2975	22538	3	e — 405
24320	1	k — 391	22436	2	e — 511
24260	1/2	m — 1338	22327	2	e — 616
24207	1	k — 504	22292	2	e — 651
24101	1	k — 610	22073	3	e — 870
24070	1 b	k — 641	21983	2	f — 1018
23980	1 b	?	21923	3	e — 1020
23910	1	i — 611	21855	2	e — 1090
23824	2 b	k — 877	21786	8	k — 2925
23685	2 b	k — 1026	21730	10	k — 2981
23613	1	k — 1098	21659	2	e — 1284
23502	1/2	i — 1019	21594	3	e — 1349
23433	2 b	k — 1278			i — 2927
23370	1	k — 1341	21496	6	e — 1447
23321	1	?	21354	1	k — 3357
23258	5	k — 1453			

Δν′ cm^{-1} (Mittel): 398 (3), 507 (2), 613 (2), 646 (2), 873 (3), 1021 (3), 1094 (2), 1281 (2), 1343 (3), 1450 (6), 2928 (8), 2977 (10), 3357 (1).

Tabelle 4.

$C_2H_5OH + HBr$. Temperatur — 65° C. Molverhältnis 1 : 5.

ν′	I	Zuordnung	ν′	I	Zuordnung
24456	3	q — 2939	22574	2	f — 427 [1]
24415	4	q — 2980	22516	2	e — 427 [1]
24372	1	p — 2987	22422	4	e — 519
24313	1	o — 2983	22346	4	e — 597
24278	1	k — 433	22237	4 sb	k — 2473 (*HBr*)
24085	1/2	i — 436			e — 706
			22119	5 b	e — 824
24001	1	k — 710	21950	2	f — 1051
23878	2 b	k — 833	21900	2	e — 1042
23786	1 b	k — 925	21770	8	k — 2941
23658	1 b	k — 1053	21723	10	k — 2988
23424	1 b	k — 1287	21650	1	e — 1293
23336	1	k — 1375	21565	2	e — 1378
23264	4	k — 1447	21489	6	e — 1454

Δν′ cm^{-1} (Mittel): 431 (2), 520 (4), 597 (4), 708 (2), 829 (5 b), 925 (1), 1048 (2), 1290 (1), 1377 (2), 1450 (6) 2940 (8), 2984 (10).

[1]) k — 520 und 597 konnten infolge Untergrundsschwierigkeiten nicht ausgemessen werden.

Tabelle 5.

$(CH_3)_2O + HCl$. Temperatur − 80° C. Molverhältnis 1 : 2·5.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24486	1	q − 2927	22586	1	e − 357
24435	1	p − 2924	22505	3	e − 438
24396	1 b	q − 2999	22437	3	e − 506
24358	1	p − 3001	22129	2	?
		k − 353			
24313	½	o − 2983 ?	22053	7 sb	e − 980, f − 948
24283	1 b	k − 428	21996	1	e − 947, f − 1005
24205	½	k − 506	21937	1	e − 1006
23872	1	?	21886	8	k − 2825, e − 1057[1])
23821	3 sb	k − 890	21832	4	?
23702	½ b	k − 1009	21772	10 sb	k − 2929
23642	1 b	k − 1069	21697	9	k − 3007, i − 2831
23269	8 b	k − 1442	21585	3	i − 2936
22645	1	f − 356	21498	9 b	e − 1445

$\Delta\nu'$ cm^{-1} (Mittel): 356 (1), 432 (3), 506 (3), 890 (7 sb), 947 (1), 1006 (1), 1063 (3), 1444 (8 b), 2828 (6), 2928 (10), 3002 (9).

Tabelle 6.

$(CH_3)_2O + HBr$. Temperatur − 32° C. Molverhältnis 1 : 1·7.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24444	3 b	q − 2951	22548	6	e − 395
		k − 262			
24411	1	p − 2948	22437	2	e − 506
24358	2	q − 3037	21119	7 sb	e − 824
24317	2	p − 3042	22050	2	e − 893
		k − 394			
24269	1 b	o − 3027 ?	21978	1	e − 965
					f − 1023
23884	3 sb	k − 827	21877	4 b	k − 2834
23812	1	k − 899	21772	10 b	k − 2949
23747	½ b	k − 964	21692	9 b	k − 3031
					i − 2841
23694	1 b	k − 1017	21582	1	i − 2944
		i − 827			
23272	5 b	k − 1439	21503	8 b	e − 1440
22668[2])		e − 275			

$\Delta\nu'$ cm^{-1} (Mittel): 268, 395 (6), 503 (2), 824 (7 b), 896 (2), 965 (1), 1023 (1), 1440 (8 b), 2834 (4 b), 2948 (10 b), 3037 (9 b).

[1]) Es könnte die Linie k − 2825 eventuell von einer schwachen HCl-Linie überlagert sein. [2]) Der RAMAN-Linie 22668 ist eine Linie der Hg-Lampe überlagert, daher ist ihre Intensität nicht genau anzugeben.

Tabelle 7.

$(C_2H_5)_2O + HCl$. Temperatur $-80°$ C. Molverhältnis 1:3·5.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24256	3	$q-2939$	23441	3	$k-1270$
24414	4	$q-2981$	23264	5	$k-1447$
24322	2	$o-2974$	22625	1	$g-419$
		$k-337$			$e-318$
24295	2	$k-416$	22581	2	$f-420$
24216	1	$k-495$	22533	2	$e-410$
24178	1	?	22452	3	$e-491$
24036	1	$i-485$	22389	3	?
23944	2	$k-767$	22126	2b	$e-817$
23886	2	$k-825$	22041	1	$f-960$
23753	2	$k-958$	21992	2	$e-951$
23720	1	$k-991$	21947	3	$e-996$
23687	2	$i-828$	21853	1	$k-2878$
23650	1b	$k-1061$	21770	10	$k-2941$
23571	1	$i-950$	21725	10	$k-2986$
23518	2	$i-1003$	21575	3	$i-2946$
23467	1	$i-1054$?	21489	7	$e-1454$

$\Delta\nu'$ cm^{-1} (Mittel): 327 (1), 418 (2), 491 (3), 767 (2), 823 (2b), 955 (2), 997 (3), [1058 (1)?], 1270 (3), 1450 (7), 2878 (1), 2942 (10), 2981 (10).

Tabelle 8.

$(C_2H_5)_2O + HBr$. Temperatur $-43°$ C. Molverhältnis 1:2·5.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24492	0	$p-2865$	23256	6	$k-1455$
					$i-1265$
24456	4	$q-2939$	22634	1	$e-309$
					$g-410$
24414	6	$q-2981$	22538	5	$e-405$
		$k-297$			
24366	0	$q-2993$	22470	1	$e-473$
24325	2	$o-2983$	22331	1/2	$f-670$
24243	0	$k-468$	22260	1sb	$e-683$
23938	0	$h-405$	22050	0	$g-994$
23881	0	$k-830$	22022	0	$e-921$
23835	0b	$i-686$	21942	4b	$e-1001$
23714	1	$k-997$	21839	0sb	$k-2869$
23627	1	$k-1084$	21763	10	$k-2943$
		$i-994$			
23574	0	$k-1137$	21715	10	$k-2987$
23450	1	$k-1261$	21657	0	$i-2864$
		$i-1071$			
23419	0	$h-918$	21580	1	$i-2938$
23321	1	?	21538	2	$k-2976$
			21480	6b	$e-1463$

$\Delta\nu'$ cm^{-1} (Mittel): 303 (1), 406 (5), 470 (1), 678 (1sb), 830 (0), 920 (0), 996 (4b), 1071 (1), 1137 (0), 1263 (1), 1459 (6b), 2866 (0), 2940 (10), 2984 (10).

Die RAMAN-Frequenzen der Halogenwasserstoff-Anlagerungsverbindungen sind in Fig. 3 dargestellt. Die verschiedenen Intensitäten der Linien sind in üblicher Weise durch Höhe und Dicke der Linien

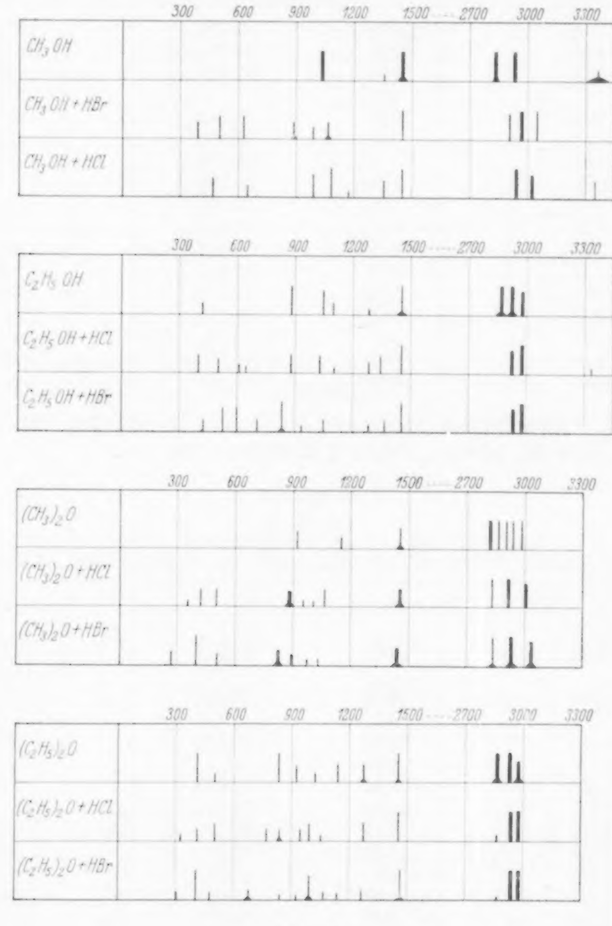


Fig. 3.

veranschaulicht. Die RAMAN-Spektren der reinen organischen Komponenten sind den Arbeiten von K. W. F. KOHLRAUSCH entnommen worden und wurden teilweise nochmals in Übereinstimmung mit den KOHLRAUSCHschen Angaben gemessen. Insbesondere ergaben Messungen bei den den Versuchen zugrunde liegenden tiefen Temperaturen keine besondere Veränderung der RAMAN-Spektren der Komponenten.

Methanol-*HCl* bzw. -*HBr*.

Im Gebiet der kleinen Schwingungsfrequenzen treten im Vergleich zum reinen Methanol neue Linien auf. Bei HCl-CH_3OH $\Delta\nu' = 465$ und 645 und bei HBr-CH_3OH $\Delta\nu' = 391$, 497 und 629. An Stelle der C-O-Frequenz 1034 des reinen Alkohols wurden bei der HCl- und HBr-Verbindung $\Delta\nu' = 991$, 1083 und 1181 bzw. $\Delta\nu' = 887$, 984 und 1066 gefunden. Die CH-Valenzfrequenzen sind gegenüber dem reinen CH_3OH nach höheren Werten verschoben. $\Delta\nu' = 3019$ bei der HBr-Verbindung ist neu. Die OH-Frequenz 3388 ± 60 des reinen CH_3OH tritt nur bei der HCl-Verbindung in Erscheinung. Wegen des Fehlens mancher q-Zuordnungen vgl. Anmerkung 2 S. 262. Das Spektrum der CH_3OH, HBr-Verbindung war wegen des großen Überschusses an HBr und infolge eines störenden Untergrunds besonders schwer auszuwerten.

Äthanol-*HCl* bzw. -*HBr*.

Auch hier sind vor allem Veränderungen im Gebiete kleinerer Frequenzen feststellbar. An Stelle der Deformationsfrequenz $\Delta\nu' = 426$ des reinen Äthanols treten bei HCl- und HBr-C_2H_5OH die Frequenzen $\Delta\nu' = 398$, 507, 613 und 646 bzw. 431, 520, 597 und 708 auf. Der übrige Teil des Raman-Spektrums ist weniger verändert. Die CH-Valenzfrequenz $\Delta\nu' = 2876$ des reinen C_2H_5OH fehlt in den Sauerstoff-Additionsverbindungen. Wie bei CH_3OH war auch das Raman-Spektrum der Lösung von C_2H_5OH-HBr in HBr wegen des großen Überschusses an HBr schwierig auszuwerten. Es fehlen oft die k-Zuordnungen.

Dimethyläther-*HCl*, -*HBr*.

Wie bei den Alkoholen sind wieder im Gebiete kleiner Frequenzen $\Delta\nu' < 700$ die Veränderungen gegenüber den Spektren der reinen Komponenten am charakteristischsten. Im Gegensatz zum reinen Dimethyläther treten in diesem $\Delta\nu'$-Bereich in den Verbindungen mit HCl und HBr je drei neue Frequenzen auf: $\Delta\nu' = 356$, 432 und 506 bzw. 268, 395 und 503. Außerdem werden im Gebiete der Ketten-Valenzfrequenzen $\Delta\nu'$ etwa 700 bis etwa 1200 anstatt $\Delta\nu' = 924$ je vier Frequenzen gefunden: $\Delta\nu' = 890$, 947, 1006 und 1063 bzw. 824, 896, 965 und 1023. Von den fünf CH-Valenzfrequenzen des Dimethyläthers zwischen 2700 und 3100 cm^{-1}, die zum Teil auch Ober- und Kombinationsfrequenzen der $\delta_{C \cdot H}$-Schwingungen sein können, haben die HCl- und HBr-Verbindungen nur drei, nämlich $\Delta\nu' = 2828$, 2928 und 3002 bzw. $\Delta\nu' = 2834$, 2948 und 3037 cm^{-1}.

Diäthyläther-*HCl*, -*HBr*[1]).

Die Deformationsfrequenz 436 ist auf 327 bzw. 303 erniedrigt. Außerdem treten im $\Delta\nu'$-Bereich < 700 die Frequenzen 418 und 491 bzw. 406 und 470 und 678 auf. Im Gebiet $\Delta\nu' = 700$ bis 1100 ist gegenüber dem reinen Diäthyläther entsprechend wie beim Dimethyläther eine Linienvermehrung zu beobachten.

III. Raman-Spektren und Konstitution der Verbindungen der Alkohole und Äther mit Halogenwasserstoffsäuren.

1. Die im folgenden angestellten Betrachtungen beziehen sich nur auf den Zustand der Additionsverbindungen in Lösungen in überschüssigen Halogenwasserstoffen bei den in Tabellen 1 bis 8 angegebenen Temperaturen. Weitere Schlußfolgerungen etwa auf den Zustand der Additionsverbindungen bei höheren Temperaturen, in anderen Lösungsmitteln, in der Schmelze oder im Gitter usw. sind erst auf Grund weiterer, möglichst vielseitiger Messungen möglich. Wir wollen mit allen Verallgemeinerungen besonders vorsichtig sein, da auch die Möglichkeit von kontinuierlichen Übergängen zwischen verschiedenen Bindungszuständen der *O-Hal*-Bindung oder von Gleichgewichten zwischen verschiedenen Formen der Additionsverbindungen besteht. Eventuelle Gleichgewichte könnten je nach Umständen (Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration usw.) mehr oder weniger zugunsten der einen oder anderen Form verschoben sein (vgl. auch S. 262 und S. 281).

2. Der Vergleich der Raman-Spektren der reinen Äther und Alkohole mit den Spektren der Lösungen der Alkohole und Äther-Säureverbindungen in überschüssigem Halogenwasserstoff bei tiefen Temperaturen ergibt eine so charakteristische Veränderung des Raman-Spektrums bei der Verbindungsbildung, daß eine bloße Zusammenlagerung $R \cdot OH \ldots HHal$ bzw. $(R)_2O \ldots HHal$ der Verbindungskomponenten mit typischen van der Waalsschen Kräften (Dipolkräfte bzw. quantenmechanische Störungskräfte zweiter Ordnung) wohl mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann[2]).

[1]) Von den *CH*-Frequenzen sind in Fig. 3 beim reinen Äthyläther nur drei gezeichnet worden. Dagegen glaubt Bär (vgl. Kohlrausch, K. W. F., „Der Smekal-Raman-Effekt", S. 311, Springer 1931) nach Filterversuchen drei weitere annehmen zu müssen, nämlich 2692, 2730 und 2806. Man erhält diese drei zusätzlichen *CH*-Frequenzen, wenn man die von *e* gestreuten Linien 1026, 1144 und 1286 außerdem noch *k* zuordnet. Uns erscheint jedoch diese Zuordnung nicht genügend gesichert.

[2]) Die bisher bei einer Assoziation mit van der Waalsschen Kräften beobachteten Veränderungen im Raman-Spektrum im Vergleich zu den Komponenten

3. Die Frage, welche der möglichen, eventuell miteinander im Gleichgewicht stehenden, auf S. 261 und 262 genannten Molekültypen unter den Versuchsbedingungen vorherrschen, ist auf dem Wege einer Vergleichsbetrachtung mit bekannten Spektren konstitutionell entsprechender Verbindungen möglich. In Fig. 4 bis 11 sind die RAMAN-Spektren der betreffenden Säureadditionsverbindungen mit dem RAMAN-Spektrum solcher Moleküle verglichen, die dem Oxan- oder Oxoniumtypus entsprechen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es bei den Oxoniumverbindungen infolge der Ionendissoziation nur auf den Bau des Oxoniumkations ankommt.

Alkohol-Halogenwasserstoffverbindungen.
CH_3OH, HCl, HBr und C_2H_5OH, HCl, HBr.

Die Spektren von $H_2N \cdot CH_3$, $HO \cdot CH_3$, $H_3C \cdot CH_3$ und von $H_2N \cdot C_2H_5$, $HO \cdot C_2H_5$ und $H_3C \cdot C_2H_5$ (Fig. 4) entsprechen sich im Gebiete $\Delta\nu' < 1400$ weitgehend, was ganz der von KOHLRAUSCH[1]) entwickelten Gesetzmäßigkeit entspricht, derzufolge die NH_2-, OH- und CH_3-Gruppen RAMAN-spektroskopisch gleichwertig sind, d. h. sie können sich gegenseitig in einem Molekül ersetzen, ohne daß für Frequenzen $\Delta\nu' < 1400$ der spektrale Typus irgendwie grundlegend geändert wird. Das RAMAN-Spektrum des Oxoniumions $\left[CH_3 \cdot O{H \atop H}\right]^+$ bzw. $\left[C_2H_5 \cdot O{H \atop H}\right]^+$ müßte zu den Spektren 1 bis 3 in Fig. 4 eine weitgehende Analogie haben. Da aber ein solcher Zusammenhang der gemessenen RAMAN-Spektren mit den in Fig. 4 unter 1 bis 3 dargestellten Verbindungen nicht feststellbar ist, so dürfte es unwahrscheinlich sein, daß die Additionsverbindungen unter den oben genannten Versuchsbedingungen in der Oxoniumform vorliegen. Es müßten sich dann aber die gemessenen Spektren der Säure-Alkoholverbindungen mit den Spektren von Verbindungen vom Typus ${H \atop H}A{R \atop X}$ in Zusammenhang bringen lassen. Das ist in der Tat möglich, wie aus der Zusammenstellung der Fig. 5 und 6 hervorgeht. Wir sehen von den im Be-

sind, soweit nicht Symmetriedeformationen und damit verbundene Aufhebungen von Entartungszuständen stattfinden (BRIEGLEB, G. und LAUPPE, W., loc. cit.), geringfügiger Art. Zusammenfassendes bei BRIEGLEB, G., „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur". Stuttgart: Enke 1937.

[1]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 61. Ber. Wien. Akad. **141** (1932) 113, 267.

reich $\Delta\nu'$ etwa 1400 bis 3600 liegenden inneren Schwingungsfrequenzen der Gruppen SH, CH, CH_2, CH_3, OH, OH_2 und NH_2 ab. Es können nach KOHLRAUSCH auch in den in Fig. 5 und 6 unter 1 bis 5 aufgezählten Verbindungen — wie schon hervorgehoben — die Gruppen $=XSH$, Cl, Br und J und $R=CH_3$, CH_2, NH_2 und OH unter sich

Fig. 4.

vertauscht werden, ohne daß im Frequenzgebiet $\Delta\nu' < 1400$ der spektrale Charakter des RAMAN-Spektrums im Grundtypus wesentlich geändert wird. Man hat im Bereich $\Delta\nu'$ etwa 800 bis etwa 1400 Valenzkettenfrequenzen, die vor allem Normalschwingungen der Gruppe $R \cdot AH_2$ entsprechen, an denen also X nur wenig beteiligt ist. Im Bereich $\Delta\nu' < 500$ liegen die Deformationsfrequenzen von $H_2A\begin{smallmatrix}\cdot R\\ \cdot X\end{smallmatrix}$, an

denen X mehr oder weniger Anteil hat. Der Bereich $\Delta\nu' = 400$ bis 800 enthält die Valenzfrequenzen der Bindungen AX.

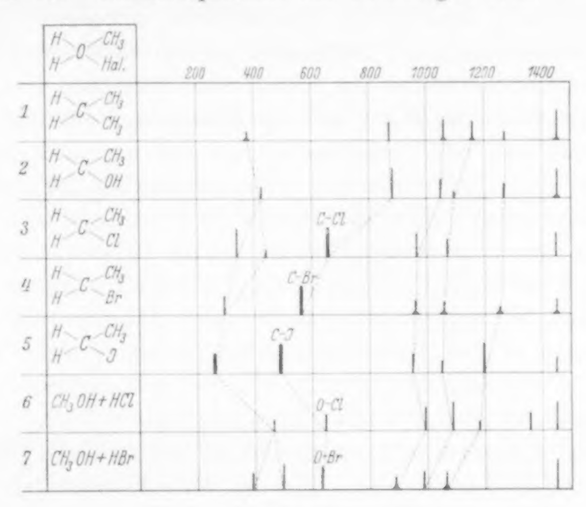


Fig. 5.

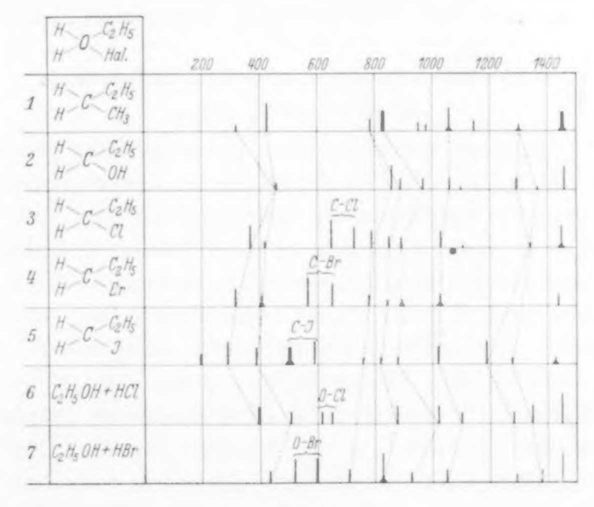


Fig. 6.

Die Frequenzen 655, 560 und 497 der in Fig. 5 unter 3 bis 5 aufgezählten Verbindungen sind nach KOHLRAUSCH charakteristisch für die *CCl*, *CBr*- und *CJ*-Schwingung. Dementsprechend liegt es der

Frequenzlage nach nahe, die an den Alkohol-Additionsverbindungen 6 und 7, Fig. 5, beobachteten Frequenzen 645 und 629 der *OCl*- bzw. der *OBr*-Bindung zuzuordnen. Die einander entsprechenden Linien im Frequenzbereich $\Delta\nu' < 1400$ sind mit punktierten Linien verbunden.

Für die Stoffe der Fig. 6 sind die Frequenzen 651 und 725 (Substanz 3), 565 und 648 (Substanz 4) und 503 und 590 (Substanz 5) *CCl*-, *CBr*- und *CJ*-Frequenzen. Charakteristisch im Vergleich zu den entsprechenden CH_3-Verbindungen ist die Aufspaltung der *CHal*-Frequenzen, die nach Kohlrausch[1]) auf die Existenz von durch die Drehbarkeit der C_2H_5-Gruppen bedingten isomeren Formen zurückzuführen ist. Entsprechend ist auch in den Äthyloxanverbindungen im Gegensatz zu den Methyloxanverbindungen die *OCl*- bzw. *OBr*-Frequenz in 613 und 646 bzw. in 520 und 597 aufgespalten. (Zusammenfassendes über die *OHal*-Frequenz vgl. S. 280).

Die *OH*-Frequenz war mit Sicherheit nur im Falle CH_3OH-HCl und C_2H_5OH-HCl feststellbar. Bei den *HBr*-Verbindungen war dies wohl wegen des großen Überschusses an Halogenwasserstoff in Anbetracht der geringen Intensität der *OH*-Frequenz nicht möglich, besonders da auch der kontinuierliche Untergrund ziemlich erheblich war.

Methyläther-Halogenwasserstoffverbindungen.
$(CH_3)_2O$, HCl, HBr.

Die Verhältnisse liegen bei den Ätherverbindungen ganz entsprechend wie bei den im vorangegangenen besprochenen Alkohol-Halogenwasserstoffverbindungen. Würden die Methylätheradditionsverbindungen in ihren Lösungen in überschüssigem Halogenwasserstoff als Oxoniumverbindungen vorliegen, so müßten die gemessenen Spektren den in Fig. 7 unter 1 bis 4 aufgeführten, dem „Oxoniumion" konstitutionell verwandten Verbindungen entsprechen, was aber gerade in dem Gebiete kleinerer Frequenzen $\Delta\nu' < 1100$ nicht der Fall ist. Während die Spektren des Dimethylamins, Propans, Äthylamins und des Äthylalkohols im Frequenzbereich $\Delta\nu' < 1100$ das einfache Verhalten des Dreimassenmodells zeigen, haben die Spektren der in überschüssigem Halogenwasserstoff gelösten Methyläther-Additionsverbindungen besonders im Frequenzgebiet $\Delta\nu' < 1100$ große Ähnlichkeit mit den in Fig. 8 zusammengestellten Raman-Spektren

[1]) Kohlrausch, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 61.

von Isobutan, Isopropylalkohol, Isopropylmerkaptan und den Isopropylhalogeniden vom Typus ${}^{R}_{R}C^{X}_{H}$. Entsprechende Linien sind in Fig. 8 mit punktierten Linien verbunden. Im übrigen gelten mutatis mutandis ganz analoge Überlegungen, wie sie bei den Verbindungen 1 bis 7, Fig. 5 und 6 angestellt wurden. Uns interessiert vor allem

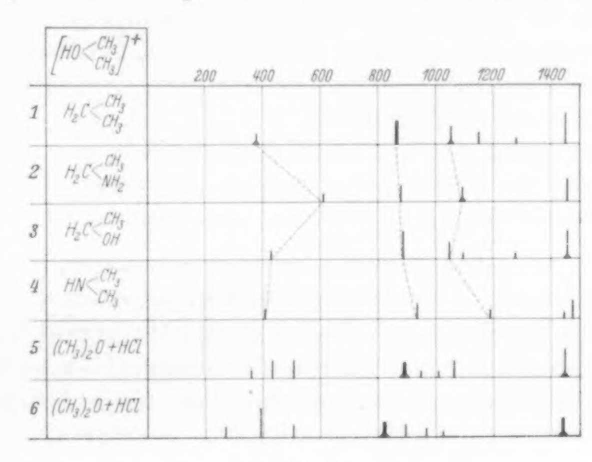


Fig. 7.

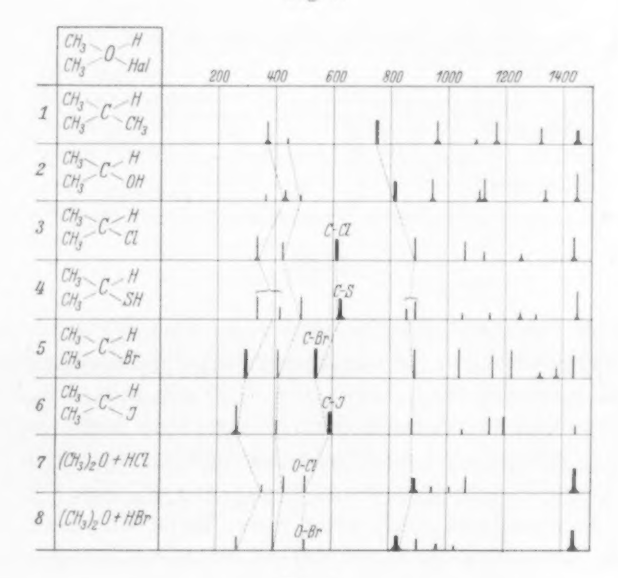


Fig. 8.

wieder das Frequenzgebiet $\Delta\nu' < 800$. Während bei den Verbindungen 1 und 2 (Fig. 8) in diesem Frequenzbereich nur noch Deformationsschwingungen beobachtet werden, treten bei 3 bis 8 außerdem noch die für die *CX*- bzw. *OX*-Bindungen charakteristischen Valenzfrequenzen auf. Diese rücken von der *CS*-Bindung angefangen über die *CCl*-, *CBr*-, *CJ*-, *OCl*- und *OBr*-Bindung nach kleineren Frequenzen, so daß bereits die *OCl*- und *OBr*-Frequenzen schon nicht mehr von den Deformationslinien genügend distanziert sind. An Stelle $\Delta\nu' = 506$ bzw. 503 kann auch $\Delta\nu' = 432$ oder 395 zur *OCl*- bzw. *OBr*-Frequenz zugeordnet werden (vgl. Tabelle 9).

In der Gegend der von *k* erregten *OH*-Frequenz waren wohl Schwärzungen im Spektrum feststellbar, sie waren aber für eine genauere Ausmessung zu schwach und verschwommen.

Äthyläther-Halogenwasserstoffverbindungen. $(C_2H_5)_2O$, HCl, HBr.

Bei den Verbindungen des Diäthyläthers geben Vergleichsbetrachtungen des Raman-Spektrums konstitutionell entsprechender Verbindungen keine so klaren Anhaltspunkte, wie es bei den Additionsverbindungen der Alkohole und des Dimethyläthers der Fall war.

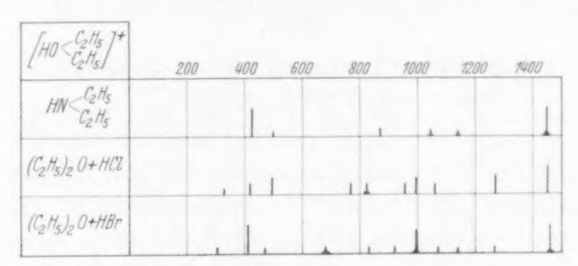


Fig. 9.

Würde unter den Versuchsbedingungen in einer Lösung von Äthyläther in überschüssigem Halogenwasserstoff die Oxoniumform überwiegen, so wäre für $\Delta\nu' < 1200$ eine Analogie mit dem Spektrum des Diäthylamins zu erwarten (Fig. 9), was aber nicht der Fall ist; ebensowenig scheint aber auch eine Analogie zu dem Spektrum des symmetrischen Isoamylchlorids zu bestehen (vgl. Fig. 10), die beim Vorliegen der Oxanform zu erwarten wäre. Es ist jedoch ein Vergleich des Raman-Spektrums der Sauerstoff-Additionsverbindungen mit dem des symmetrischen Isoamylchlorids nicht ohne weiteres möglich, weil

nämlich auch schon das Pentan $H_2C\langle{C_2H_5 \atop C_2H_5}$ im Vergleich zu Diäthylamin $HN\langle{C_2H_5 \atop C_2H_5}$ und Diäthyläther $O\langle{C_2H_5 \atop C_2H_5}$ ein viel linienreicheres Spektrum hat (Fig. 10). Dies hängt wohl mit der durch die freie

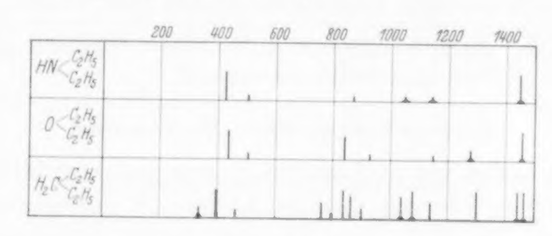


Fig. 10.

Drehbarkeit bedingten Möglichkeit verschiedener isomerer Formen zusammen [1]); der zufolge auch eine Verdoppelung der *CHal*-Frequenz auftritt. Es wäre denkbar — dies sei aber nur eine durchaus vorbehaltliche Vermutung —, daß in Diäthylamin, im Diäthyläther und den entsprechenden Säure-Additionsverbindungen des Diäthyläthers aus

Fig. 11.

vorläufig nicht übersehbaren Gründen (intramolekulare Potentiale) die freie Drehbarkeit praktisch zugunsten einer vorherrschenden, stabileren Form aufgehoben ist. In den Sauerstoff-Additionsverbindungen erscheinen daher vor allem im Gebiete $\Delta\nu' < 1100$ eine Reihe von Linien einfach, die im symmetrischen Isoamylchlorid doppelt sind. Die in Fig. 11 angedeutete Zusammengehörigkeit gewisser

[1]) Kohlrausch, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 61; **26** (1934) 209; **29** (1935) 274, 292.

Linien des symmetrischen Isoamylchlorids und der Diäthyläther-Halogenwasserstoffverbindungen ist nur zur ganz ungefähren Orientierung gedacht. Jedenfalls ist zunächst erst einmal eine endgültige Deutung des auffallenden unterschiedlichen Verhaltens im Linienreichtum des Pentans und höherer Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu den sterisch analogen homologen Äthern und Aminen nötig.

Die *OH*-Frequenzen waren aus denselben Gründen wie bei den Methylätherverbindungen nicht ausmeßbar.

Die *O·Cl*- bzw. die *O·Br*-Frequenz.

Gewisse Linien der an Lösungen der Sauerstoff-Additionsverbindungen in überschüssigem Halogenwasserstoff gemessenen Raman-Spektren sind der *O·Cl*- bzw. *O·Br*-Frequenz zugeordnet worden. Es gibt für die *O·Cl*- und *O·Br*-Linien einige Regelmäßigkeiten im Gange der Frequenzlage und der Intensitäten, die in bemerkenswerter Analogie stehen zu den von K. W. F. Kohlrausch an einem umfangreichen Material dargetanen Gesetzmäßigkeiten der *C·Hal*-Frequenzen, was als Stütze für die *O·Cl*- und *O·Br*-Zuordnung angesehen werden kann.

1. In einander entsprechenden Verbindungen ist die *C·Br*-Frequenz immer kleiner als die *C·Cl*-Frequenz, dagegen ist die Intensität $\Delta\nu'_{C\cdot Br}$ im allgemeinen größer oder höchstens gleich der Intensität $\Delta\nu'_{CCl}$. Das entsprechende Verhalten zeigen die *O·Hal*-Frequenzen (Tabelle 9).

2. Bei den Alkylhalogeniden tritt immer dann eine Aufspaltung der *C·Hal*-Frequenz ein, wenn durch die freie Drehbarkeit der Alkylgruppen (von C_2H_5 aufwärts) räumlich verschiedene Molekülformen möglich sind. Eine entsprechende Beobachtung ist beim Äthylbromoxan im Vergleich zum Methylbromoxan festzustellen (Tabelle 9). Über die Gründe des Ausbleibens einer Verdoppelung der *O·Hal*-Frequenz beim Übergang von Dimethyl- zu Diäthylhalogenoxan ist auf S. 279 etwas gesagt.

3. Der Abstand der aufgespaltenen Linien ist sowohl bei den *C·Cl*- als auch bei den *O·Cl*-Frequenzen kleiner als bei den *C·Br*- und *O·Br*-Frequenzen.

4. Sowohl bei den *C·Hal*- als auch bei *O·Hal*-Linien wird beim Übergang von einem primär zu einem sekundär gebundenen *C* bzw. *O* die Frequenz erniedrigt (vgl. die Angaben in Tabelle 9).

Tabelle 9.

	$H_3C\rangle A\langle H$, $X\rangle A\langle H$		$H_3C\rangle A\langle H$, $H_3C\rangle A\langle X$		$H_5C_2\rangle A\langle H$, $X\rangle A\langle H$		$H_5C_2\rangle A\langle H$, $H_5C_2\rangle A\langle X$	
A \ X	*Cl*	*Br*	*Cl*	*Br*	*Cl*	*Br*	*Cl*	*Br*
C	655	560	614	537	725 } 651 }	664 } 648 }	650 } 615 }	— —
O	645	629	506 oder 432	503 oder 395	646 } 613 }	597 } 520 }	491	406

IV. Zusammenfassende Betrachtung.

Unsere Feststellungen über den Bindungszustand der Sauerstoff-Additionsverbindungen beschränken sich nur auf den Zustand verdünnter Lösungen in überschüssigem Halogenwasserstoff. Wie schon betont (vgl. S. 272) wollen wir nicht in den besonders in der Molekülverbindungschemie so oft begangenen Fehler einer zu großen Verallgemeinerung verfallen. Die Verhältnisse können unter anderen Bedingungen als sie unseren Versuchen zugrunde lagen, z. B. in verdünnten Lösungen der Halogenwasserstoffe in Alkohol oder Äther, in der Schmelze oder im Kristallgitter ganz andersartig sein[1]). Leitfähigkeitsmessungen an verdünnten Lösungen von Salzsäure in Alkohol zeigen bekanntlich, daß die Alkohol-HCl Additionsverbindungen in überschüssigem Alkohol als „Oxonium salze" gelöst sind. Das Kristallgitter der Additionsverbindungen der Äther und Alkohole mit Halogenwasserstoffen kann dagegen nicht aus Ionen aufgebaut sein, da die Schmelzpunkte dazu viel zu tief liegen.

Wolkenstein und Syrkin[2]) haben die Schmelze 1 : 1 der Verbindung $(CH_3)_2O$, HCl bei Zimmertemperatur und bei tiefen Temperaturen untersucht. Sie finden gegenüber dem reinen Methyläther im Gegensatz zu den von uns untersuchten Spektren in Lösungen in überschüssigem HCl keine neuen Linien, sondern nur eine Frequenzverschiebung einiger Linien, z. B. auch die von uns beobachtete Veränderung der C—O-Frequenz von $\Delta\nu' = 941$ auf $891\ \mathrm{cm}^{-1}$. Danach scheint der physikalisch-chemische Zustand einer 1 : 1-Schmelze

[1]) Eine kritische Zusammenfassung der Ergebnisse der bisher vorliegenden physikalisch-chemischen Messungen an den Säure-Sauerstoff-Additionsverbindungen wird in den Ber. dtsch. chem. Ges. erscheinen. [2]) Wolkenstein, M. und Syrkin, J. K., Nature **139** (1937) 288.

ein anderer zu sein als der einer Lösung der Verbindung in überschüssigem *HCl* bei tiefen Temperaturen. Die in der Schmelze beobachteten Frequenzverschiebungen werden von WOLKENSTEIN und SYRKIN dahingehend gedeutet, daß die Bindung zwischen *HCl* und dem Äther-Sauerstoff mehr dem Typus der „hydrogen bond" angehört (vgl. S. 262), also gewissermaßen einen Übergang von einer rein VAN DER WAALSschen zu einer Hauptvalenzbindung darstellt. Wir wollen darauf nicht näher eingehen, bis wir unsere weiteren Messungen über die Konzentrationsabhängigkeit des RAMAN-Spektrums und anderer physikalisch-chemischer Eigenschaften der Sauerstoff-Säure-Additionsverbindungen abgeschlossen haben. Jedenfalls ergibt sich aus unseren Beobachtungen im Vergleich zu den von WOLKENSTEIN und SYRKIN, daß der Bindungszustand in den Halogenwasserstoffverbindungen mit Alkoholen und Äthern von den physikalisch-chemischen Bedingungen abhängt und sich in einer Lösung in überschüssigem Halogenwasserstoff mehr dem Typus einer echten Valenzbindung nähert.

Über den Zustand der *O*-Halogenbindung in den in überschüssigem Halogenwasserstoff als „Oxanverbindungen" gelösten Sauerstoff-Additionsverbindungen lassen sich noch keine sicheren Angaben machen. Weitere Messungen hierüber auf anderer Grundlage sind in Angriff genommen. Jedenfalls kann man in Anbetracht der im Vergleich zu entsprechenden *C·Hal*-Frequenzen relativ geringen Intensität der *O·Hal*-Frequenzen vermuten (nach PLACZEK)[1], daß die *O·Hal*-Bindung relativ polaren Charakter hat (großes Dipolmoment)[2]. Es liegt nahe anzunehmen, daß der Bindungszustand weitgehend von äußeren physikalisch-chemischen Bedingungen (Temperatur, Aggregatzustand, Lösungsmittel usw.) abhängt. Je nach den physikalisch-chemischen Bedingungen, die den Bindungszustand der *O-Hal*-Bindung beeinflussen, kann ein allmählicher Übergang von einer

---

[1]) PLACZEK, „Leipziger Vorträge" 1931. [2]) Dipolmomentmessungen von Äther und Alkohol in flüssigen Halogenwasserstoffsäuren sind in Angriff genommen. Dipolmomentmessungen von *HCl* in überschüssigem Äther ergaben eine starke Erhöhung des Dipolmoments von Salzsäure, was möglicherweise auf der Bildung von stark polaren Molekülen $(R)_2 \cdot O{<}^{H}_{Cl}$ zurückzuführen ist. Näheres in einer späteren Arbeit. [MIZUSHIMA und Mitarbeiter, Bull. chem. Soc. Japan **10** (1935) 167; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **25** (1934) 159; **29** (1936) 63 und **111** (1936)].

mehr valenzmäßigen Form $\frac{R}{R}\!>\!O\!<\!\frac{H}{Hal}$ mit vierwertigem Sauerstoff[1]) (Oxanverbindung) zu einer typischen Salzform z. B. $\left[\frac{R}{R}\!>\!OH\right]^{+}Cl^{-}$ (Oxoniumverbindung) oder zu einer mehr nebenvalenzartigen Form („Hydrogen bond") erfolgen[2]). Möglicherweise bestehen auch z. B. in einem bestimmten Lösungsmittel Gleichgewichte zwischen zwei oder mehreren extremen Typen. Darüber lassen sich noch keine bestimmten Aussagen machen. Keinesfalls erscheint es aber nach dem vorliegenden experimentellen Material berechtigt, ausschließlich nur von einer Oxoniumsalzbildung zwischen Äther und Alkohol und Halogenwasserstoffsäuren zu sprechen, so wie dies in der Mehrzahl geschieht.

Über die Symmetrie der Oxanverbindungen (Richtung der vier Sauerstoffvalenzen) — ob tetragonal oder pyramidal — lassen sich aus dem Elektronenaufbau aus Analogiebetrachtungen zwar theoretische Vermutungen aufstellen, jedoch sollen erst noch die Ergebnisse weiterer experimenteller Untersuchungen abgewartet werden. Die im Vorausgegangenen eingehend behandelte Analogie der Spektren der gelösten Sauerstoff-Additionsverbindungen mit entsprechenden Kohlenstoffverbindungen schließt bei so unsymmetrischen Molekülen eine pyramidale Symmetrie nicht aus.

Zum Schluß sei noch eine Bemerkung über die schwachen Intensitäten der $H \cdot Hal$-Linien gemacht. Wie auf S. 265 hervorgehoben wurde, konnten die Halogenwasserstofflinien mit Sicherheit nur im Falle CH_3OH, HBr und C_2H_5OH, HBr beobachtet werden, weil in diesen Verbindungen der Halogenwasserstoff in einem besonders großen Überschuß vorhanden war. In allen anderen Fällen war die Intensität der Raman-Linien des als Lösungsmittel im Überschuß vorhandenen Halogenwasserstoffs so schwach, daß eine sichere Identifizierung nicht möglich war. Die Einfachheit der Raman-Spektren der gelösten Additionsverbindungen deutet zweifellos darauf hin, daß nur ein Molekül Halogenwasserstoff an den Sauerstoff valenzmäßig gebunden ist, was auch aus theoretischen Gründen nicht anders zu erwarten ist. Die überschüssigen Halogenwasserstoffmoleküle sind wohl mit van der Waalsschen Kräften (Dipolkräfte und quantenmechanischen Störungseffekten zweiter Ordnung) mit den Oxanmole-

[1]) Man könnte auch den weniger schönen Ausdruck „schwaches Salz" verwenden. [2]) Eine ausschließliche typisch van der Waalssche Bindung mit Dipol- und Dispersionskräften ist unwahrscheinlich (vgl. S. 272).

külen solvatisiert. Es ist denkbar, daß diese gegenseitige Wechselwirkung der Oxanmoleküle mit den überschüssigen Halogenwasserstoffmolekülen, deren Bindungszustand in Richtung einer stärkeren Polarität beeinflußt, so daß nach der PLACZEKschen Theorie die Intensität der *H · Hal*-RAMAN-Linien stark herabgesetzt wird. Experimentelle Untersuchungen, die diese Vermutung prüfen sollen, sind in Angriff genommen. Jedenfalls haben Dipolmomentmessungen und RAMAN-spektroskopische Untersuchungen gezeigt, daß der Bindungszustand der Halogenwasserstoffsäuren besonders leicht durch zwischenmolekulare Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen beeinflußbar ist[1]).

[1]) W. WERB und T. ARTHUR, J. chem. Physics **2** (1934) 215; D. WILLIAMS, Phys. Rev. (2) **50** (1936) 7 bis 9. Vgl. Zusammenfassendes bei BRIEGLEB, G., „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur". Enke 1937.

Der thermische Zerfall des Dioxans.

Von

L. Küchler und **J. D. Lambert.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 37.)

Dioxan zerfällt bei Temperaturen um 770° abs. hauptsächlich in $2CO + H_2 + C_2H_6$. Sowohl der einzelne Reaktionsverlauf als auch die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Anfangsdruck zeigen, daß für die Bruttoreaktion die Ordnung $^3/_2$ gilt. Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich ein Wert von: $\log k_{3/2} = 13{\cdot}65 - 58500/2{\cdot}3\,RT$. Die Reaktion wird durch sehr kleine Mengen NO stark gehemmt; dies deutet darauf hin, daß es sich hauptsächlich um eine Kettenreaktion handelt. Es wird ohne Erfolg versucht, H-Atome mit der Parawasserstoffmethode nachzuweisen und mit Methylradikalen aus Azomethan Ketten zu zünden. Unter Annahme von CH_2 als Kettenträger läßt sich ein Kettenmechanismus aufstellen, der alle Versuchsergebnisse befriedigend wiedergibt.

Einleitung.

Eine große Zahl von Arbeiten der letzten Jahre über thermische Zerfallsreaktionen organischer Verbindungen brachte eine bedeutsame Erweiterung unserer Kenntnisse über das molekularkinetische Bild des Zerfallsvorgangs bei relativ einfachen und kleineren Molekeln. Bei größeren Molekeln, insbesondere aliphatischen Kettenmolekeln konnten indessen bisher wirklich eindeutige Ergebnisse noch nicht gewonnen werden, was insofern bedauerlich ist, als eine genaue Kenntnis des Zerfallsmechanismus gerade dieser Molekeln von erheblicher praktischer Bedeutung wäre. Um einer Lösung dieser Aufgabe näher zu kommen, erschien es aussichtsvoll, einen neuen Ausgangspunkt zu suchen und zunächst den Zerfallsmechanismus einer größeren ringförmigen Verbindung aufzuklären, da zu vermuten war, daß hier die Verhältnisse etwas einfacher und durchsichtiger sind als bei aliphatischen Ketten. Denn bei solchen Molekeln kann von vornherein hinsichtlich des ersten Schritts des Zerfalls kaum ein Zweifel bestehen, indem angenommen werden muß, daß dieser in einem Aufbruch des Ringes an irgendeiner Stelle bestehen wird. Die sich anschließenden Sekundärreaktionen ergeben sich dann aber nahezu zwangläufig, da der aufgebrochene Ring gegenüber den in Frage kommenden Endprodukten nur eine recht geringe Stabilität besitzen kann.

Wir wählten für eine diesbezügliche Untersuchung zunächst das Dioxan, dessen thermischer Zerfall bereits von GROSS und SUESS untersucht[1]) war, aber noch nicht in befriedigender Weise geklärt werden konnte. Zunächst wurde eine Ergänzung und Erweiterung dieser Messungen nach verschiedenen Richtungen vorgenommen. Durch Zusammenfassung sämtlicher Versuchsergebnisse gelang es dann, ein einheitliches und, wie wir glauben, in sich widerspruchsfreies Gesamtbild vom Zerfallsmechanismus des Dioxans zu entwerfen.

1. Unmittelbare Versuchsergebnisse.

a) Der Zerfall des reinen Dioxans nach GROSS und SUESS.

Die Versuche von GROSS und SUESS erstrecken sich über ein Temperaturgebiet von 732° bis 807° abs. und ein Druckgebiet von 60 bis 600 mm *Hg*. Dabei wurde festgestellt, daß der Zerfall im wesentlichen nach der Bruttogleichung

$$\begin{array}{c} O \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ O \end{array} = 2\,CO + H_2 + C_2H_6$$

erfolgt. Daneben verläuft noch die Reaktion $C_4H_8O_2 = 2\,CO + 2\,CH_4$, da 6 bis 8% Methan in den Reaktionsprodukten gefunden wurde. Außerdem wurden bei einem Versuch, bei dem $^1/_3$ des Dioxans zersetzt war, gegen 10% Formaldehyd gefunden. Ein nennenswerter Einfluß der Oberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit konnte in Quarzgefäßen nicht festgestellt werden. Die Gesamtheit ihrer Versuche glaubten GROSS und SUESS in der üblichen Weise durch die Annahme deuten zu können, daß sich der Zerfall bei hohen Drucken durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung darstellen ließe, die dann bei niedrigen Drucken infolge der immer mehr hervortretenden Stoßaktivierung in eine Reaktion zweiter Ordnung übergeht. Für die gesamte Druck- und Temperaturabhängigkeit geben GROSS und SUESS dementsprechend eine Formel von der Gestalt

$$k = \frac{a \cdot e^{-W_A/RT}}{1 + \frac{b}{p}\, e^{W_A'/RT}} \qquad (1)$$

[1]) GROSS, PH. und SUESS, H., Mh. Chem. **68** (1936) 207; sowie die Wiener handschriftliche Dissertation von H. SUESS. Wir sind Herrn Dr. SUESS für die freundliche Überlassung eines Exemplares seiner Dissertation, die noch zahlreiche wertvolle Einzelheiten enthält, zu besonderem Dank verpflichtet.

an. Auffallenderweise und, wie GROSS und SUESS selbst betonen, im Widerspruch mit allen bestehenden Theorien für den Druckabfall monomolekularer Reaktionen, zeigt sich aber, daß die Wiedergabe der Versuchsergebnisse mittels der Formel (1) nur dann gelingt, wenn man $W_A = W'_A = 37\,650$ cal setzt. Eine derartig starke Temperaturabhängigkeit des durch die Stoßaktivierung bedingten Gliedes steht indessen mit sämtlichen bisherigen (sowohl reaktionskinetischen wie auf Schalldispersionsmessungen beruhenden) Erfahrungen durchaus im Widerspruch, so daß es sehr zweifelhaft erscheinen muß, ob hier die zu Gleichung (1) führende übliche Vorstellung über das Zustandekommen der Abweichungen vom Reaktionsverlauf erster Ordnung überhaupt zutreffend ist.

b) Versuche mit indifferenten Fremdgaszusätzen.

Zu einem, zum mindesten in qualitativer Hinsicht verwertbaren Hinweis darauf, ob der Dioxanzerfall bei kleineren Drucken vorwiegend durch Stoßaktivierung bedingt ist oder nicht, mußte man durch Versuche mit indifferenten Fremdgaszusätzen gelangen. Liefern Versuche mit Zusatz verschiedener Gase (H_2, N_2) das gleiche Ergebnis wie solche mit reinem Dioxan, so wird zu mindesten wahrscheinlich gemacht, daß eine Stoßaktivierung im vorliegenden Falle nicht geschwindigkeitsbestimmend wirkt.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Versuche. Es zeigt sich, daß selbst ein verhältnismäßig großer Überschuß von Wasserstoff und Stickstoff bei geringen Dioxandrucken (bei denen die monomolekulare Konstante auf ungefähr die Hälfte ihres Werts bei hohen Drucken abgesunken ist) keinen nennenswerten (außerhalb der Versuchsfehler liegenden) Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit ausübt.

Tabelle 1. Einfluß von Fremdgasen auf den Dioxanzerfall.

T Grad	Dioxandruck mm Hg	Fremdgas	$(dp/dt)_0$ mm/min
808	69	—	10·0
808	74	178 mm H_2	12·0
808	30	—	7·2
808	34	197 mm N_2	6·0

c) Neue Festlegung des Reaktionsverlaufs unter Hinzunahme eigener Versuche mit reinem Dioxan.

Da nun nach dem vorangehenden angenommen werden mußte, daß der gesamte Reaktionsverlauf durch Gleichung (1) nicht zutreffend wiederzugeben ist, schien es zunächst wünschenswert, den Druckbereich durch eigene Versuche nach oben und unten zu erweitern. Es wurden daher von uns noch eine Reihe von Versuchen bei Anfangsdrucken von etwa 800 mm *Hg* und zwischen 30 und 150 mm ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche stimmen ziemlich gut mit den Resultaten von Gross und Suess überein. Nur bei den kleinsten gemessenen Drucken haben wir keinen weiteren Abfall der Anfangsgeschwindigkeit gefunden. Dadurch fallen unsere Versuche bei weniger als 60 mm Anfangsdruck aus dem allgemeinen Bild heraus[1]). Diese Tatsache läßt sich jedoch befriedigend durch einen Wandeinfluß erklären. In unserem Supremaxgefäß fanden wir im Gegensatz zu Gross und Suess, die mit einem Quarzgefäß arbeiteten, eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit von etwa 50 % bei Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche/Volumen um das sechsfache.

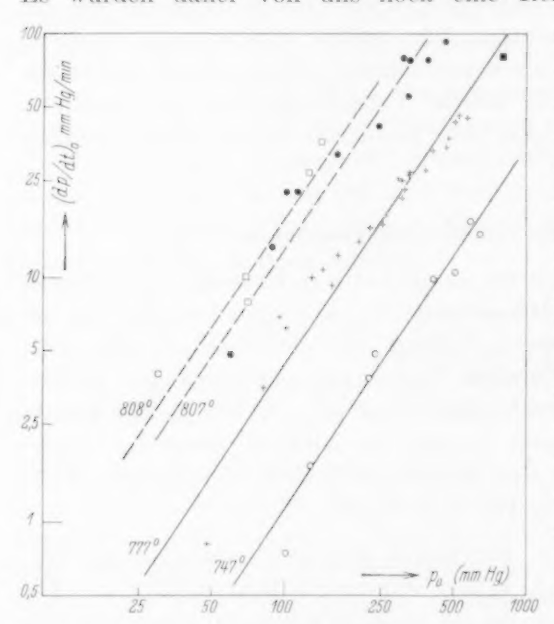


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit vom Anfangsdruck. Versuche von Gross und Suess bei 747° (○), 777° (+) und 807° (●). Eigene Versuche bei 777° (■) und 808° (□).

Ein Teil der Ergebnisse ist (einschließlich der in Frage kommenden Versuche) von Gross und Suess in der Weise auf Fig. 1 zur Darstellung gebracht, daß der Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus des Anfangsdrucks aufgetragen

[1]) Siehe Tabelle 3.

wurde. Da sich durch die Meßpunkte befriedigend gerade Linien mit einer Neigung 3/2 legen lassen, ergibt sich eine Bruttoreaktion von der Ordnung 3/2, d. h. es gilt

$$-\frac{dp}{dt} = k_{3/2} p^{3/2}. \tag{2}$$

Tabelle 2. Die Ordnung des Reaktionsverlaufs.

t min	Δp mm	p mm	$k_1 \cdot 10^2$ min^{-1}	$k_{3/2} \cdot 10^3$ min$^{-1} \cdot$ mm$^{-1/2}$
0	0	804		
2	204	712·5	5·98	2·20
4	361	642	5·59	2·10
6	493	583	5·34	2·03
10	722	479	5·10	2·12
15	942	383	4·95	2·11
20	1088	316	4·65	2·09
28	1214	261	4·00	1·90
33	1290	226	3·82	1·89
38	1341	204	3·59	1·89
∞	1800			
0	0	410		
2	63	379	3·91	1·95
4	124	349	4·03	2·05
7	209	308	4·12	2·16
11	288	269	3·84	2·10
15	368	230	3·89	2·20
20	436	196	3·68	2·20
25	494	168	3·56	2·22
30	535	148	3·40	2·19
35	570	130	3·29	2·20
40	597	117	3·13	2·15
∞	835			

Tabelle 2 bringt je einen von uns und einen von Gross und Suess bei 777° K herrührenden Versuch, wobei vergleichsweise für die einzelnen Druckablesungen des gesamten Reaktionsverlaufs die Geschwindigkeitskonstanten erster und $1\,^1/_2$. Ordnung berechnet wurden. In Spalte 1 steht die Zeit in Minuten, in 2 die abgelesene Druckzunahme, daraus sind mit Hilfe des gemessenen Enddrucks die Werte p, das ist der Druck des noch unzersetzten Dioxans (Spalte 3) berechnet. Spalte 4 bringt die in üblicher Weise berechnete Konstante erster Ordnung und Spalte 5 die für die Ordnung 3/2 nach der Gleichung $k = (2/t)\,(1/\sqrt{p} - 1/\sqrt{p_0})$ berechnete Konstante. Auch der gesamte Verlauf einer einzelnen Reaktion wird danach gut durch die Ordnung 3/2

wiedergegeben [1]), während die monomolekulare Konstante nur für den Anfang der Reaktion konstant bleibt, dann aber beträchtlich absinkt. Das gleiche Bild ergeben sämtliche Versuche, bei denen Druckablesungen über einen längeren Reaktionsverlauf gemacht wurden.

Tabelle 3. Die Geschwindigkeitskonstanten $1^1/_2$. Ordnung.

T Grad	p_0 mm Hg	p_∞/p_0	$k \cdot 10^3$ sec^{-1} Atm.$^{-1/2}$	$k \cdot 10^3$ ber. nach Gl. (3)
723	770	3·3	0·0875	0·089
771	67	3·2	1·18	1·12
777	800	3·3	1·66	1·51
793	127	3·5	2·96	3·24
793	74	—	2·94	
793	69·5	3·8	3·25	
793	30	3·7	6·26	
793	30	—	5·02	
808	143·5	—	6·32	6·45
808	127	3·5	6·05	
808	71	—	6·33	
808	69	—	7·48	
808	33	4·0 (?)	10·4	
808	31	3·6	13·5	
808	30	2·8 (?)	11·2	
808	73 (gepacktes Gefäß)	—	9·45	

Tabelle 4. Die Geschwindigkeitskonstanten $1^1/_2$. Ordnung für die Versuche von GROSS und SUESS berechnet.

T Grad	p_0 mm Hg	p_∞/p_0	$k \cdot 10^3$ sec^{-1} Atm.$^{-1/2}$	$k \cdot 10^3$ ber. nach Gl. (3)
732	555	—	0·17	$0·14_5$
	419	—	0·16	
	239	—	0·15	
	222	—	0·15	
	118	—	0·12	

[1]) Dieses Ergebnis ist nicht ganz selbstverständlich. Der Enddruck ist nie, wie es der Bruttogleichung der Reaktion entsprechen würde, 4 p_0, sondern schwankt in schlecht reproduzierbarer Weise zwischen 3·2 und 3·8 p_0, d. h. man muß mit Sekundärreaktionen in Gestalt einer Polymerisation von Zwischen- (Formaldehyd) und Endprodukten rechnen. Es könnte daher der Gesamtverlauf einen etwas anderen Charakter tragen als die Anfangsreaktion. Aus dem Befund, daß letzteres, wenn man mit dem tatsächlich gemessenen Enddruck rechnet, nicht der Fall ist, geht hervor, daß die Störung des Reaktionsverlaufs durch Sekundärreaktionen nur geringfügig sein kann.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

T Grad	p_0 mm Hg	p_∞/p_0	$k \cdot 10^3$ sec^{-1} $Atm.^{-1/2}$	$k \cdot 10^3$ ber. nach Gl. (3)
747	646	—	0·38	0·33
	588	—	0·41	
	508	—	0·35	
	422	—	0·37	
	238	—	0·36	
	222	—	0·34	
	129	—	0·31	
	102·5	—	0·27	
777	566	—	1·59	1·51
	522	—	1·55	
	503	—	1·55	
	477	—	1·78	
	466	—	1·43	
	410	3·54	**1·69**	
	382	—	1·46	
	330	—	1·70	
	328	—	1·64	
	314	—	1·55	
	309	—	1·40	
	307	—	1·55	
	265	—	1·55	
	255	—	1·47	
	228	—	1·55	
	203	—	1·59	
	176	—	1·64	
	159	—	1·63	
	156	—	1·57	
	145	3·78	**1·65**	
	130	—	1·59	
	101	3·88	**1·67**	
	96	—	2·25 (?)	
	82	—	1·55	
	48	—	0·78 (?)	
808	463	—	4·52	6·17
	392	—	4·26	
	328	—	4·86	
	321	—	3·95	
	307	—	4·74	
	245	—	4·67	
	163	—	5·52	
	112	—	7·19	
	102	—	6·71	
	89	—	5·61	
	59	—	3·79	
gepacktes Gefäß:				
747	433	—	0·38	
	336	—	0·38	
777	397	—	1·40	
	326	3·67	1·40	
	173	3·80	(1·16)	

Tabelle 3 bringt eine Zusammenstellung der Konstanten $1^1/_2$. Ordnung für alle von uns ausgeführten Versuche; Tabelle 4 das gleiche für alle Versuche von GROSS und SUESS.

Bis auf die schon besprochene Unstimmigkeit bei den Versuchen mit etwa 30 mm Anfangsdruck, lassen sich alle Versuche befriedigend durch eine Konstante $1^1/_2$. Ordnung darstellen. Der geringe Abfall der Konstanten bei 732° und 747° und die schlechte Übereinstimmung der Versuche bei 807° K in Tabelle 4 sind, soweit letztere nicht durch Meßfehler bedingt sind, vielleicht dadurch zu erklären,

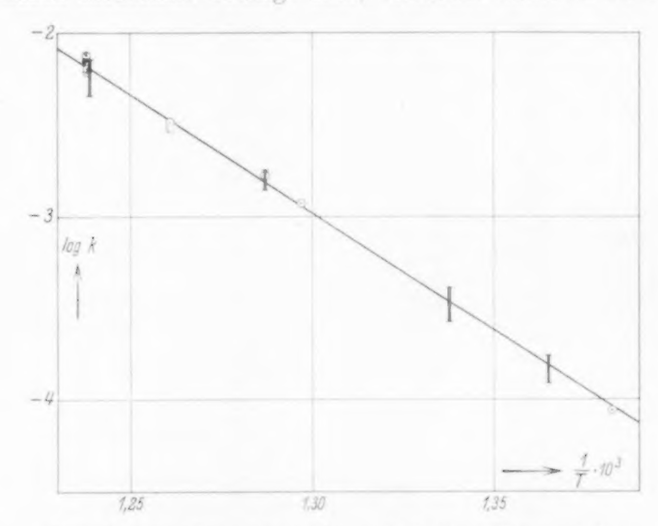


Fig. 2. Die Temperaturabhängigkeit des Dioxanzerfalls.
(I Bereich innerhalb dessen die aus den Versuchen von GROSS und SUESS berechneten Konstanten liegen.)

daß zur Berechnung der Konstanten ein geschätzter Enddruck verwendet werden mußte. Die Versuche bei 777°, bei welcher Temperatur GROSS und SUESS den Enddruck gemessen haben, stimmen ausgezeichnet überein.

Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten $k_{3/2}$ läßt sich durch die Formel

$$\log k_{3/2} = 13{\cdot}65 - 58500/2{\cdot}3\ RT \tag{3}$$

darstellen (Einheiten: Sekunden, Atmosphären bei 273° abs.). Es ergibt sich also (für die Bruttoreaktion) eine Aktivierungswärme von 58500 cal. Die Werte in Spalte 4 der Tabellen 3 und 4 sind nach dieser Formel berechnet.

d) Versuche mit *NO*-Zusatz.

Hinshelwood und Mitarbeiter[1]) haben kürzlich gezeigt, daß geringe Mengen *NO* den Zerfall einiger organischer Verbindungen hemmen, während größere Mengen die gleiche Reaktion katalysieren. Die Katalyse wird durch die Fähigkeit des *NO*-Moleküls, Aktivierungsenergie wirksam auf den empfindlichen Bezirk des Moleküls zu übertragen, erklärt. Die Hemmung erwies sich als spezifischer Nachweis dafür, daß der Zerfallsmechanismus Ketten enthält. Das wird besonders durch die Ergebnisse beim Acetaldehyd gestützt: der thermische Zerfall, der nicht über Ketten geht, erfährt keine

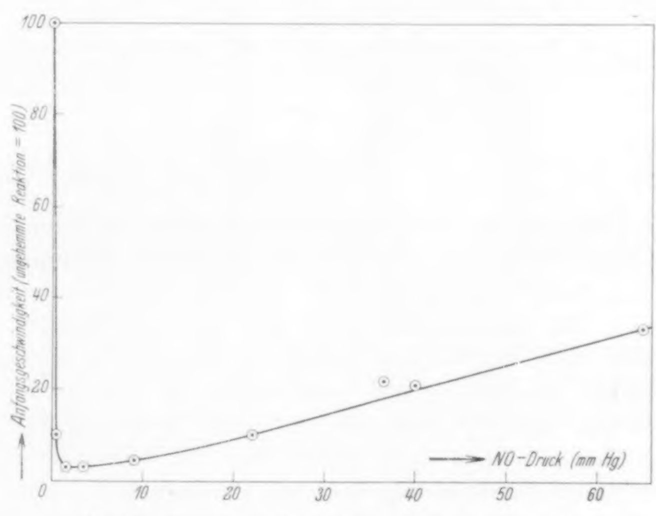


Fig. 3. Hemmung des Dioxanzerfalls durch *NO*.

Hemmung, dagegen wird beim photochemischen die Quantenausbeute bei über 570° abs. durch geringe Mengen *NO* von mehreren 100 auf die Größenordnung 1 heruntergesetzt[2]). Das Stickoxyd wird dabei verbraucht und zwar, wie ebenfalls aus den Versuchen mit Acetaldehyd hervorgeht, ein Molekül pro abgebrochene Kette. Wie das Stickoxyd mit den Radikalen reagiert, ist noch nicht geklärt. Die Ergebnisse, die in bezug auf die Frage des Auftretens von Radikalketten bei Zerfallsreaktionen mit dieser Methode erhalten wurden, stimmen im

[1]) Staveley und Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London (A) **154** (1936) 335; **159** (1937) 192. [2]) Mitchell und Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London (A) **159** (1937) 32.

allgemeinen mit denen der Parawasserstoffmethode von PATAT und SACHSSE überein[1]).

Auch die Geschwindigkeit des Dioxanzerfalls wird nun durch 1 bis 3% NO sehr stark herabgesetzt, während die gehemmte Reaktion bei größeren NO-Drucken ungefähr proportional diesen katalysiert wird. In Fig. 3 ist die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der zugesetzten NO-Menge aufgetragen. Alle Versuche dieser Figur sind bei 808° abs. und mit einem Dioxandruck von 70 mm Hg gemacht. Die Geschwindigkeit des normalen Zerfalls ist gleich 100 gesetzt.

Tabelle 5.
Druck- und Temperaturabhängigkeit der maximalen Hemmung.

p =	30	70	145	800 mm Hg
808°	24	34	38	—
793°	19	29	49	—
777°	—	—	—	55

Das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten des normalen und des maximal gehemmten Zerfalls, die „maximale Hemmung", ist vom Druck und in geringem Maße von der Temperatur abhängig (Tabelle 5). Die Druckabhängigkeit läßt sich innerhalb der ziemlich großen Meßfehler mit der Wurzel aus dem Druck wiedergeben. Bei größeren Drucken ist dies nicht mehr der Fall, so wurde bei etwa 800 mm und 777° nur eine maximale Hemmung von 55 gefunden. Das ist damit zu erklären, daß bei hohen Drucken bis zur Erreichung des Minimums soviel NO zugesetzt werden muß, daß die Katalyse durch NO nicht mehr zu vernachlässigen ist. Man müßte für jeden Druck die der Fig. 3 entsprechende Kurve aufnehmen und auf den NO-Druck null extrapolieren.

Bei Anwesenheit von NO folgt die Reaktion im Gegensatz zur ungehemmten (vgl. Tabelle 2) der ersten Ordnung, wie aus Tabelle 6 eindeutig hervorgeht. Wenn aus der gebrochenen Ordnung der normalen Reaktion auf einen Kettenmechanismus geschlossen werden kann, so folgt aus Tabelle 6, daß bei Anwesenheit von NO diese Ketten nicht ablaufen.

Bei Versuchen mit wenig NO wird nach einiger Zeit der Druckanstieg plötzlich sehr viel steiler und die Reaktion verläuft im folgenden wie die ungehemmte. In dem Zeitpunkt, an dem dieser plötz-

[1]) Siehe Fußnote 2, S. 295.

Tabelle 6. Die Ordnung der durch *NO* gehemmten Reaktion.

	t min	Δp mm Hg	p mm Hg	$k_1 \cdot 10^2$ min^{-1}	$k_{3/2} \cdot 10^3$ min$^{-1} \cdot$ mm$^{-1/2}$
67 mm *NO*	0	0*	92		
$T = 793°$	5	13·5	84·5	1·70	1·82
	10·5	27	77	1·69	1·85
	15·25	40·5	69·5	1·84	2·05
	25·5	62	57·5	1·84	2·15
	35	80	47·5	1·89	2·33
	73	121	24·5	1·81	2·67
	88	131·5	18·5	1·81	2·92
	100	138	15	1·81	3·08
	117	146	10·5	1·84	3·48
	134	151	8	1·84	3·69
		165			
36·5 mm *NO*	0	0	70		
$T = 808°$	2	4	68	1·61	1·65
	4	8	65·5	1·61	1·97
	6	12	63·5	1·61	1·95
	8	16·5	61	1·70	2·11
	10	20·5	59	1·72	2·13
	17	33	52	1·72	2·25
	38	65	35	1·82	2·59
	62	83	25·5	1·64	2·53
	127	113	9	1·60	3·12
	157	120	5·5	1·63	3·91
	∞	130			

liche Anstieg in der Druck-Zeitkurve erfolgt, ist also gerade alles zugesetzte *NO* verbraucht. Aus der bis dahin zerfallenen Menge Dioxan ergibt sich, daß 4 bis 4·5 Moleküle Dioxan beim gehemmten Zerfall ein Molekül *NO* verbrauchen[1]).

e) Anwendung der Parawasserstoffmethode.

Mit Hilfe der Parawasserstoffmethode ist es, wie PATAT und SACHSSE[2]) gezeigt haben, möglich, die stationäre H-Atomkonzentration beim thermischen Zerfall organischer Substanzen zu messen, ohne in den Mechanismus der Reaktion einzugreifen. In Tabelle 7 sind die nach dieser Methode beim Dioxan erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Die gemessenen Halbwertszeiten sind unter Berücksichtigung des beim Dioxanzerfall gebildeten Wasserstoffs korrigiert. Die H-Atomkonzentrationen sind nach der Formel:

$$[H] = \ln 2/k t_{1/2}; \quad k = 8{\cdot}10^8 \sqrt{T}\, e^{-5500/RT} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

berechnet.

[1]) Siehe S. 303. [2]) PATAT und SACHSSE, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 105. SACHSSE, H., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 79. PATAT, F., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 274, 294.

Tabelle 7. Mittels der Parawasserstoffumwandlung gemessene H-Atomkonzentrationen.

Nr.	T absolut	p (mm Hg) Dioxan	H_2	$t_{1/2}$ min	$-\log[H]$ Mol/Liter
1	735	70	300	470	12·31
2	735	190	240	390	12·23
3	735	—	260	490	12·33
4	794	85	370	71	11·63
5	794	110	350	53	11·50
6	794	—	280	73	11·64
7	771	100	280	73·5	11·59
8	771	205	200	66	11·54
9	771	—	227	70	11·57
10	771	—	147	82	11·64

Die bei Versuchen mit und ohne Dioxan gemessenen H-Atomkonzentrationen zeigen kaum einen Unterschied[1]). Es treten also H-Atome oder Radikale, die mit Wasserstoff H-Atome liefern (CH_3), beim Dioxanzerfall nicht in meßbarer Menge auf. Zur quantitativen Auswertung dieser Aussage bedarf es jedoch noch gewisser Voraussetzungen über die Abreaktion der H-Atome mit dem Dioxan, worauf in der Diskussion eingegangen werden soll.

f) Versuche mit Azomethan.

Um auch auf andere Weise zu prüfen, ob und wie weit Methylradikale beim Dioxanzerfall eine Rolle spielen, wurden eine Anzahl Versuche mit Azomethan gemacht, welches bekanntlich beim thermischen Zerfall Methylradikale liefert[2]), durch die bei verschiedenen Substanzen ein kettenmäßiger Zerfall bei Temperaturen unter der des normalen Zerfalls ausgelöst werden konnte[3]).

Wird Azomethan bei Temperaturen zwischen 573° und 637° abs. in Anwesenheit von Dioxan zersetzt, so zerfällt auch ein geringer Bruchteil des Dioxans, wie aus der größeren Druckzunahme gegenüber den Blindversuchen mit N_2 und der Anwesenheit von CO, H_2 und CH_4

[1]) Die aus den Blindversuchen berechneten H-Atomkonzentrationen sind höher als die aus spektroskopischen Daten für die betreffenden Temperaturen erhaltenen. Das beweist, daß die für katalytische Einflüsse sehr empfindliche Parawasserstoffumwandlung bei unseren Versuchen durch organische Substanz heterogen katalysiert wurde (die Blindversuche wurden, um vergleichbare Werte zu erhalten, immer unmittelbar nach den Versuchen gemacht). Siehe: Patat, a. a. O., S. 300, Fußnote 2 und Sachsse, a. a. O., S. 81, Fußnote 2. [2]) Patat, F., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **2** (1936) 77. [3]) Siehe z. B.: Allen und Sickman, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2031.

Tabelle 8. Versuche mit Azomethan.

Nr.	T	Druck (mm Hg)			Δp_e mm Hg	$(dp/dt)_0$ mm/min
		Dioxan	Azomethan	Stickstoff		
3	607	70	9	—	28	3·2
6	607	73·5	9	—	27	3·1
7	607	172·5	9	—	28	3·6
4	607	120	8	—	38	4·2
5	607	47	9	—	23	3·0
13	607	18	8·5	—	13	1·0
8	607	73	4	—	19·5	3·1
9	607	70	11·5	—	35	4·9
11	607	76	8	42	28	3·9
12	607	76	8	167	29·5	2·9
14	607	18·5	7	215	12·5	2·9
16	637	67	8	—	34	11
17	573	70	8	—	14	0·3
2	607	—	7	72	6·5	1·0
15	637	—	8	72	8	5·0
18	573	—	7	80	—	0·14

in den Reaktionsprodukten hervorgeht, trotzdem das Dioxan allein bei dieser Temperatur absolut stabil ist. Die Zahl der zerfallenen Dioxanmoleküle ist aber bei allen Versuchen kleiner als die insgesamt im Laufe des Azomethanzerfalls gebildeten Methylradikale[1]). Tabelle 8 zeigt eine Zusammenstellung der Versuche. Δp_e bedeutet die gesamte Druckzunahme am Ende der Reaktion vermindert um die Druckzunahme, die die gleiche Azomethanmenge in 70 mm Stickstoff lieferte, also die Drucksteigerung, die einem Zerfall des Dioxans zugeschrieben werden muß. $(dp/dt)_0$ ist die Druckzunahme in mm/min am Anfang vermindert um die des Azomethanzerfalls, also die Anfangsgeschwindigkeit des „induzierten" Dioxanzerfalls. Δp_e ist ungefähr proportional der Wurzel aus dem Dioxandruck (Versuch 3, 4, 5) und der Wurzel der zugesetzten Menge Azomethans (Versuch 3, 8, 9), während die Anfangsgeschwindigkeiten noch weniger von beiden Größen abhängen. Daß bei diesen Versuchen nur eine so geringe Menge Dioxan zersetzt wurde, kann entweder daran liegen, daß Dioxan zwar durch Methylradikale angegriffen wird, ohne daß aber beim Zerfall ein neues Methylradikal gebildet wird (kein kettenmäßiger Zerfall), oder daß bei der niedrigen Temperatur eine sehr große

[1]) Zusatz bei der Korrektur: Die hier gemachte Annahme, daß Azomethan ausschließlich über Radikale zerfällt, ist wahrscheinlich nicht erfüllt; doch besteht vorläufig keine Möglichkeit, den Bruchteil der Azomethanmoleküle, die beim Zerfall Radikale liefern, anzugeben. (Siehe L. Küchler, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 3 (1937) 215.)

Anzahl Stöße zwischen CH_3 und Dioxan notwendig sind, ehe es zur Reaktion kommt (große Aktivierungsenergie), so daß viele Methylradikale rekombinieren, ohne mit Dioxan zu reagieren. Im zweiten Falle müßte aber eine Vermehrung der Dreierstöße durch Zusatz eines Fremdgases bewirken, daß beträchtlich weniger Dioxan zersetzt wird. Dies ist, wie aus den Versuchen mit N_2-Zusatz hervorgeht, keineswegs der Fall.

g) Sonstige Versuchsergebnisse.

Ein Versuch, beim Dioxanzerfall Radikale nach der Methode von RICE und Mitarbeitern[1]) mit einem Tellurspiegel nachzuweisen, hatte keinen Erfolg. Zwischen 750° und 1050° abs. konnte keine Reaktion mit dem Tellurspiegel festgestellt werden, während Diäthyläther unter gleichen Bedingungen eine rötliche Flüssigkeit, die sich in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensierte (nach RICE und GLASEBROOK Dimethyltellur) lieferte. Da nach dieser Methode Radikale auch dort gefunden werden, wo sie höchstens eine kleine Rolle spielen, spricht dieser Befund sehr gegen das Auftreten von Methylradikalen beim Dioxanzerfall.

Auch Zündungsversuche mit Methylenradikalen hatten kein positives Ergebnis. Die einzige Substanz, die mit größter Wahrscheinlichkeit CH_2-Radikale beim Zerfall liefert, ist Diazomethan. Durch photochemische Zersetzung von Diazomethan bei Temperaturen bis 150° C in Anwesenheit von Dioxan konnte zwar eine geringe Zersetzung des Dioxan bewirkt werden (nachgewiesen durch das Auftreten von CO im Reaktionsprodukt), doch ist dieser Effekt zu gering, um weitere Schlüsse daraus zu ziehen.

Analysen der Reaktionsprodukte bei Strömungsversuchen ergaben viel Acetaldehyd (von der gleichen Größenordnung, wie die Gesamtmenge der nicht mit flüssiger Luft kondensierbaren Gase) im Gegensatz zu den statischen Versuchen, bei denen nur Spuren Acetaldehyd nachgewiesen werden konnten. Dagegen ist die Menge Formaldehyd, die bei statischen Versuchen einige Prozente beträgt, etwa 100mal kleiner als die Menge Acetaldehyd. Die nicht mit flüssiger Luft kondensierbaren Gase bestehen aus CO und H_2 im Verhältnis 1 : 1 (bei statischen Versuchen 2 : 1) und nur 1·5% CH_4.

[1]) RICE und GLASEBROOK, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2381. Unsere Versuche wurden genau wie dort beschrieben ausgeführt.

2. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die wesentlichsten Versuchsergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Ordnung der Reaktion ist 3/2 und die Geschwindigkeitskonstante beträgt $\log k = 13{\cdot}65 - 58\,500/2{\cdot}3\,RT$.

2. Aus den Versuchen mit NO folgt, daß es sich hauptsächlich um eine Kettenreaktion handelt.

3. Die Parawasserstoff- und Azomethanversuche sprechen (zunächst qualitativ) gegen eine Kettenreaktion, bei der H-Atome oder CH_3-Radikale Kettenträger sind. —

Nun läßt sich ein Schema aufstellen, bei dem CH_2-Radikale, die ja im Dioxan vorgebildet sind, als Kettenträger wirken, und das die Reaktionsprodukte, Ordnung, Kettenlänge und Geschwindigkeitskonstante der Reaktion befriedigend wiedergibt:

$\text{Dioxan} \rightarrow CH_2O + \text{-}CH_2CH_2O\text{-} + CH_2$	k_1	71000
$\text{-}CH_2CH_2O\text{-} \rightarrow CH_2O + CH_2$	k_2	30000
$(\text{-}CH_2CH_2O\text{-} \rightarrow CH_3CHO$	k_2'	)
$CH_2 + \text{Dioxan} \rightarrow CH_2O + C_2H_4 + \text{-}CH_2CH_2O\text{-}$	k_3	23000
$CH_2 + CH_2 + M \rightarrow C_2H_4 + M$	k_4	—
$CH_2 + \text{-}CH_2CH_2O\text{-} \rightarrow CH_2O + C_2H_4$	k_5	8000

($k_1, k_2 \ldots$ sind die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen, die danebenstehenden Zahlen bedeuten die Aktivierungsenergie dieser Konstanten). Dieses Schema soll nun in bezug auf die Versuchsergebnisse besprochen werden.

a) Zerfallsmöglichkeiten des Dioxans und Reaktionsprodukte.

Die Aufstellung des Zerfallsschemas wird, wie schon betont, beim Dioxan dadurch erleichtert, daß von vornherein die Möglichkeiten für den Zerfall dieses Moleküls mit großer Wahrscheinlichkeit angebbar sind. Der Primärakt wird im Aufbrechen des Ringes unter Bildung eines zweiwertigen Radikals bestehen, das wie alle größeren Radikale rasch unter Bildung eines Moleküls mit einer Doppelbindung und eines kleineren Radikals zerfällt. Je nachdem dieses Aufbrechen bei einer $C-C$- oder $C-O$-Bindung erfolgt, erhält man das Radikal 1 oder 2

$$\text{Dioxan-Ring} \nearrow \text{-}CH_2OCH_2CH_2OCH_2\text{-} \qquad (1)$$

$$\searrow \text{-}CH_2CH_2OCH_2CH_2O\text{-} \qquad (2)$$

Beide Bindungen sind energetisch ungefähr gleichwertig; die Bindungsenergie der $C-O$-Bindung wird mit 2 kcal größer angegeben, andererseits erfolgt bei den aliphatischen Äthern der Bruch gerade an der $C-O$-Bindung. Beide Radikale liefern beim weiteren Zerfall zwangsläufig entweder $2\,CH_2O + C_2H_4$ (a) oder $2\,CH_2O + 2\,CH_2$ (b), wobei es wieder vollständig gleichgültig ist, an welcher Stelle die primär gebildeten Radikale 1 und 2 zuerst zerreißen. Der Fall a liefert die hauptsächlichen Reaktionsprodukte ohne Ausbildung von Ketten; er ist vielleicht, wie weiter unten näher ausgeführt wird, bei ungefähr $^3/_4$ aller Primärreaktionen verwirklicht. Im Fall b werden Methylenradikale gebildet, die nun weitere Dioxanmoleküle kettenmäßig zersetzen können.

CH_2 kann entweder am Sauerstoff oder an einem C-Atom des Dioxanmoleküls angreifen und daher entweder

$$CH_2O + \text{-}CH_2CH_2OCH_2CH_2\text{-}$$

oder

$$C_2H_4 + \text{-}OCH_2CH_2OCH_2\text{-}$$

bilden. Beim weiteren Zerfall dieser Radikale erhält man jedoch wieder in beiden Fällen $2\,CH_2O + C_2H_4 + CH_2$ als Reaktionsprodukte der Kettenreaktion. Da CH_2O weiter zerfällt, erhält man für die hauptsächlichen Reaktionsprodukte $2\,CO + 2\,H_2 + C_2H_4$.

Äthylen gibt mit Wasserstoff Äthan, doch ist die Geschwindigkeit der homogenen Hydrierung bei der Temperatur des Dioxanzerfalls zu klein, um das experimentell gefundene Überwiegen von Äthan erklären zu können. Wahrscheinlich erfolgt diese Hydrierung direkt durch Formaldehyd. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$CH_2O + C_2H_4 = CO + C_2H_6$$

beträgt bei 750° abs. ungefähr 10^{-9} wie man sich aus den Bildungsgleichgewichten der einzelnen Reaktionspartner leicht ausrechnen kann[1]; das Gleichgewicht liegt also vollständig auf seiten des Äthans. Orientierende Versuche ergaben, daß die Reaktion im ungepackten Supremaxgefäß schon bei 680° abs. mit gut meßbarer Geschwindigkeit verläuft.

Zur Erklärung der Methanbildung und des Auftretens von Acetaldehyd bei den Strömungsversuchen kann man annehmen, daß der Zerfall, wie im Schema dargestellt, über das Radikal $-CH_2CH_2O-$ (im folgenden auch mit R bezeichnet) geht, das entweder in $CH_2 + CH_2O$ weiter zerfällt, oder sich zu Acetaldehyd um-

[1]) Siehe A. Eucken, Chemie-Ingenieur, Bd. III/1, S. 168.

lagert, welcher (besonders in Anwesenheit von Radikalen) rasch in CH_4 und CO weiter zerfällt. Die Umlagerung sollte dann bei der Temperatur des Dioxanzerfalls keine große Rolle spielen, während sie bei tieferer Temperatur vorherrscht[1]).

b) Der Kettenträger.

Die Annahme von Methylenradikalen als Kettenträger scheint am besten mit den Versuchsergebnissen vereinbar. Zunächst soll aber noch der Ausschluß von H-Atomen und CH_3-Radikalen etwas näher quantitativ behandelt werden.

Die stationäre Konzentration des Kettenträgers ist im wesentlichen durch die Geschwindigkeit der eigentlichen Kettenreaktion (Kettenträger + organische Substanz = ...) bestimmt. Sind nur wenige Zusammenstöße zwischen Kettenträgern und organischer Substanz notwendig, ehe Reaktion eintritt (kleine Aktivierungsenergie der Kettenreaktion), so kann die stationäre Konzentration des Kettenträgers sehr klein sein. Da man mit der Parawasserstoffmethode nur H-Atomkonzentrationen, die größer sind als die aus den Blindversuchen errechneten, messen kann, besagt ein negatives Ergebnis dieser Methode nur, daß H-Atome als Kettenträger dann nicht in Frage kommen, wenn die Aktivierungsenergie der Kette größer ist als ein bestimmter Grenzwert. Bei unseren Versuchen beträgt dieser Grenzwert 7000 cal, nach der Formel

$$k_{\text{Kette}} = \frac{k_{\text{exp.}}}{[H]} \cdot \sqrt{D}$$

($k_{\text{exp.}}$ ist die gemessene Gesamtzerfallsgeschwindigkeit der Reaktion, k_{Kette} die der Kettenreaktion, D die Konzentration des Dioxans und $[H]$ die gemessene H-Atomkonzentration)[2]).

Einen Anhaltspunkt für die Geschwindigkeit der eigentlichen Kettenreaktion erhält man daraus, wie wenig NO imstande ist, die Geschwindigkeit des Dioxanzerfalls auf die Hälfte herabzusetzen.

Wegen des raschen Verbrauchs von NO kann man die Hemmung bei Zusatz von weniger als 0·5 mm NO nicht mehr genau messen, immerhin ist es, da mit 0·5 mm fast die maximale Hemmung erreicht wird, sehr wahrscheinlich, daß weniger als 0·2 mm NO bei 70 mm Dioxan genügen, um die Zerfallsgeschwindigkeit auf die Hälfte

[1]) Dasselbe Radikal wird primär auch beim thermischen Zerfall von Äthylenoxyd, der ungefähr 50° tiefer erfolgt, gebildet und gibt dort zum überwiegenden Teil Acetaldehyd (FLETCHER und ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2135).

[2]) Siehe: PATAT und SACHSSE, a. a. O.

herabzusetzen. Selbst, wenn **jeder** Zusammenstoß eines *NO*-Moleküls mit einem Radikal zur Vernichtung oder Inaktivierung des letzteren wirksam ist, ergibt sich daraus, daß mindestens 350 Stöße zwischen dem Kettenträger und Dioxan notwendig sind, ehe Reaktion eintritt, das entspricht einer Aktivierungsenergie von mindestens 9500 cal; doch ist diese Zahl nur als **äußerste** untere Grenze zu bewerten[1]). Damit kommen, unter Berücksichtigung des oben Gesagten, *H*-Atome als Kettenträger nicht in Frage. Methylradikale als Kettenträger sind durch das negative Ergebnis, Ketten mit CH_3 zu zünden oder CH_3 mit einem Tellurspiegel nachzuweisen, sehr unwahrscheinlich gemacht. Außerdem gelingt es nicht, einen Kettenmechanismus mit CH_3-Radikalen aufzustellen, der die Reaktionsprodukte befriedigend wiedergibt, da nur 6 bis 8% CH_4 gefunden wurden.

Gegen die Annahme von Methylenradikalen sprechen andererseits keine Versuchsergebnisse. Methylenradikale werden die Parawasserstoffumwandlung nicht merklich beeinflussen, wenn die Reaktion $CH_2 + H_2 = CH_3 + H$ keine Rolle gegenüber der Reaktion des CH_2 mit Dioxan spielt. Daß dies der Fall ist, geht schon daraus hervor, daß H_2-Überschuß keine hemmende Wirkung ausübt, wie es im anderen Fall sein müßte, da weder CH_3 noch *H*-Atome die Kette fortsetzen können. Daß keine Reaktion mit einem Tellurspiegel gefunden wurde, ist nicht bedenklich, da Rice selbst Zweifel an der Bildung von $(TeCH_2)_n$ durch CH_2 erhoben hat[2]).

Über die Wirkungsweise des *NO* ist allerdings beim zweiwertigen CH_2 noch schwerer etwas auszusagen, als bei CH_3. Wir wollen, solange diese Frage nicht eindeutig geklärt ist, auf eine Diskussion verzichten. Aus dem ganzen bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial über die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch *NO* kann man nur die ganz allgemeine Vorstellung als sehr wahrscheinlich hinstellen, daß sich das *NO* zunächst an den Kettenträger (eventuell an ein anderes, beim Primärakt auftretendes Radikal) anlagert, und dieses instabile Molekül entweder von selbst oder beim Zusammenstoß mit einem zweiten Molekül dieser Art oxydativ weiter abgebaut wird[3]).

[1]) Einmal ist die notwendige *NO*-Menge sicher zu hoch geschätzt und zweitens erhält man einen höheren Wert wenn man, wie es sicher der Fall ist, annimmt, daß auch für die Reaktion mit *NO* eine Anzahl Stöße notwendig sind. [2]) Siehe: Rice, F. O., Chem. Rev. **17** (1935) 60. [3]) Zwei Moleküle *NO* sollen ja nach den Versuchen von Mitchell und Hinshelwood (a. a. O.) nicht verbraucht werden.

c) Die Kettenlänge.

Die wirkliche Kettenlänge ergibt sich aus der Hemmung der Anfangsgeschwindigkeit und aus dem Verbrauch von *NO*. Bei der gehemmten Reaktion zerfallen in der Zeit, in der ein Molekül *NO* verbraucht wird, 4 bis 4·5 Moleküle Dioxan; daraus folgt unter der Annahme, daß 1. für jede abgebrochene Kette ein Molekül *NO* verbraucht und 2. jede Kette unmittelbar nach dem Primärschritt abgebrochen wird, daß etwa 25% der gehemmten Reaktion in einem Zerfall in Radikale besteht, die dann bei Abwesenheit von *NO* zu Ketten führen. 75% können ohne Ausbildung von Ketten entweder in einem Schritt oder in einer Reihe von Folgereaktionen in gesättigte Moleküle zerfallen. Formelmäßig sind diese beiden Zerfallsmöglichkeiten bereits S. 300 besprochen. Die wirkliche Kettenlänge ist dann das vierfache der maximalen Hemmung, also bei 808° und 70 mm Dioxan etwa 140 Glieder. Unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der maximalen Hemmung (siehe S. 294) kann man dafür auch

$$l \sim 10^3 \sqrt{D} \quad \text{(bei } 808^\circ \text{ abs.)}$$

schreiben.

Der maximale Anteil, der beim normalen Zerfall nicht über Ketten geht und daher von *NO* nicht gehemmt wird, ist durch den reziproken Wert der maximalen Hemmung gegeben und beträgt bei 70 mm Dioxandruck 3%.

Da die Kettenlänge gegeben ist durch das Verhältnis der Gesamtgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des Primärschritts:

$$l = \frac{k_{\text{exp.}} D^{3/2}}{k_1 D} = \frac{k_{\text{exp.}}}{k_1} \sqrt{D}$$

ist unter Verwendung von $l \sim 10^3 \sqrt{D}$

$$\log k_1 = 14 - 71\,000/2{\cdot}3\,RT.$$

Damit ist die Aktivierungsenergie des Primärschritts festgelegt. Der Wert 71000 steht in bester Übereinstimmung mit der Bindungsenergie, wie es der Fall sein muß, wenn die Rückreaktion, der Ringschluß des zweiwertigen Radikals, ohne Aktivierungsenergie erfolgt. Für die Kettenlänge ergibt sich nach der obigen Formel

$$\log l = -0{\cdot}35 + \frac{12500}{2{\cdot}3\,RT} + \frac{1}{2}\log D\,[1]).$$

[1]) Die Temperaturabhängigkeit der Kette liegt danach in den allerdings sehr weiten Grenzen (6000 bis 20000 cal), die man aus den Zahlen der Tabelle 5 erhalten kann.

d) Ordnung und Geschwindigkeit der Reaktion.

Aus dem Reaktionsschema kann man in der üblichen Weise zunächst die stationären Radikalkonzentrationen berechnen. Es ergibt sich

$$R = \frac{k_1 D + k_3 CH_2 D}{k_2 + k_5 CH_2} \quad \text{und} \quad CH_2 = \sqrt{\frac{2 k_1 k_2 D}{k_2 k_4 M + 2 k_3 k_5 D}}$$

(wenn $k_2 \gg k_5 CH_2$ und $2 k_3 D \gg k_4 CH_2 M$; R bedeutet die Konzentration des Radikals $-CH_2CH_2O-$, M die des Dreierstoßpartners). Daraus folgt für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

$$-\frac{dp}{dt} = k_1 D + k_3 CH_2 D \sim k_3 D^{3/2} \sqrt{\frac{2 k_1 k_2}{k_2 k_4 M + 2 k_3 k_5 D}}. \tag{4}$$

In dieser Formel steht im Nenner unter der Wurzel eine Summe von zwei Ausdrücken, die von der gleichen Größenordnung sind: $k_2 k_4 M$ und $2 k_3 k_5 D$. Der erste entspricht einem Abbruch der Ketten durch Rekombination der CH_2-Radikale im Dreierstoß und bringt, allein betrachtet, die Ordnung 3/2[1]), der zweite entspricht einem Abbruch durch Reaktion 5 und bringt allein die erste Ordnung. Der temperaturunabhängige Anteil des ersten beträgt: $10^{20} \cdot M \sim 10^{19}$ [2]), da M (Reaktionsprodukte) im mittleren Teil des Reaktionsverlaufs ungefähr 10^{-1} (Atm.) beträgt. Bei Beginn der Reaktion ist M sehr klein, es fällt daher der zweite Therm mehr ins Gewicht, dessen temperaturunabhängiger Anteil $2 \cdot 10^{18} \cdot D \sim 10^{17}$ beträgt. Der Reaktionsverlauf wird daher ganz am Anfang besser durch die erste Ordnung, im weiteren Verlauf dagegen durch die $1\,{}^1/_2$. Ordnung wiedergegeben. Da M im Verlaufe der Reaktion ständig zunimmt, wird auch die „Konstante" $1\,{}^1/_2$. Ordnung gegen Ende der Reaktion absinken (Tabelle 2). Der temperaturabhängige Teil beider Ausdrücke wird ungefähr gleichzusetzen sein, da die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion im ganzen gemessenen Temperaturbereich innerhalb der Meßfehler konstant ist, also: $E_2 \sim E_3 + E_5$ und daher für die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion nach Formel (4)

$$E = E_3 + {}^1/_2\, E_1.$$

Daraus ergibt sich als Aktivierungsenergie der Kettenreaktion unter Verwendung des empirisch gefundenen Wertes für E [Formel (3)]

$$E_3 = 58\,500 - 35\,500 = 23\,000 \text{ cal}^{3)}$$

---

[1]) Dazu muß allerdings angenommen werden, daß Dioxan als Dreierstoßpartner unwirksam ist. [2]) Die temperaturunabhägigen Faktoren der Konstanten wurden in üblicher Weise (siehe RICE und HERZFELD, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284) bei monomolekularen 10^{14}, bimolekularen 10^9 und Dreierstoßreaktionen 10^6 gesetzt. [3]) Dieser Wert ist größer, als man für die Reaktion eines Radikals mit

und mit $E_5 = 8000$ (Vereinigung zweier Radikale)

$$E_2 \sim 30000 \text{ cal.}$$

Mit einem temperaturunabhängigen Faktor für die Summe im Nenner $\sim 10^{19}$ folgt auch der empirisch gefundene Wert für den temperaturunabhängigen Faktor der Geschwindigkeitskonstanten der gesamten Reaktion: $10^{13 \cdot 5}$.

3. Ausführung der Versuche.

Dioxan puriss. Smp. 12°, von Schuchart (Görlitz), wurde 12 Stunden mit Natriumdraht behandelt, und dann fraktioniert destilliert. Etwa $^3/_4$ der Gesamtmenge wurde hierauf unter Umrühren ausgefroren und diese Probe für alle Versuche verwendet.

Das Reaktionsgefäß war aus Supremaxglas, Volumen 300 cm³, die Leitungen kapillar, schädliches Volumen kleiner als 1%. Für die Versuche mit gepacktem Gefäß war dasselbe mit Supremaxröhren gefüllt (Oberfläche/Volumen sechsfach vergrößert). Die Temperatur des elektrischen Ofens wurde mit einem *Pt—PtRhe*-Thermoelement, das durch ein eingeschmolzenes Rohr in die Mitte des Reaktionsgefäßes eingeführt werden konnte, gemessen, und auf ± 1° konstant gehalten. Die Leitungen zwischen Reaktionsgefäß, Nullmanometer und Dioxanvorratsgefäß waren mit Chromnickeldraht und Asbest umwickelt und auf 80° geheizt. Der Druck wurde mit einem einfachen *Hg*-Manometer an einem Pufferkolben, in dem mit Hilfe eines *Hg*-Nullmanometers stets der gleiche Druck wie im Reaktionsgefäß eingestellt wurde, gemessen.

Für die Versuche bei hohem Druck wurde ein geschlossenes Manometer verwendet. Der Durchmesser der Kapillare bei diesem betrug 2 mm und der Quecksilberfaden verschob sich bei einem Meßbereich von 600 bis 3000 mm *Hg* um etwa 40 cm. Das schädliche Volumen betrug also wieder weniger als 2% und seine Vergrößerung während des Versuchs konnte vernachlässigt werden. Der geheizte Schenkel des Manometers war zweimal rechtwinklig gebogen, so daß der Quecksilbermeniscus sich im ganzen Meßbereich horizontal verschob; dadurch fällt die Dichte des Quecksilbers im geheizten Schenkel nicht ins Gewicht. Das Manometer wurde außerdem mit einem 4 m langen *Hg*-Manometer geeicht. Alle Leitungen waren auf 150° geheizt. Da Hähne bei diesen Versuchen nicht verwendet werden konnten, wurde bei Beginn des Versuchs eine in einem Kolben bekannten Volumens bei Zimmertemperatur und kleinem Druck gemessene Menge Dioxan in einem kleinen Röhrchen (2 cm³), das an der Kapillare zwischen Manometer und Reaktionsgefäß angesetzt war, mit flüssiger Luft ausgefroren und dann die Zuleitung abgeschmolzen. Mit einem kleinen, passenden Ofen konnte das Dioxan innerhalb 2 Minuten in das auf Versuchstemperatur geheizte Reaktionsgefäß verdampft werden.

NO wurde in einer Gasbürette mit Hilfe der Nitrometerreaktion hergestellt und durch eine Kapillarpipette in das Reaktionsgefäß eingelassen.

---

einem gesättigten Molekül erwarten sollte, doch wird das vielleicht dadurch plausibel, daß es sich hier erstens um Methylenradikale und zweitens um die Aufsprengung eines Ringes handelt.

Parawasserstoffversuche wurden in derselben Apparatur, die PATAT und SACHSSE gebraucht hatten[1], ausgeführt. Statt des Hg-Manometers am Reaktionsgefäß wurde, wie oben beschrieben, ein Hg-Nullmanometer verwendet; die Leitungen waren auch hier geheizt.

Versuche mit Zusatz von Azomethan: Azomethan wurde aus Hydrazomethanbihydrochlorid durch Oxydation mit Kaliumchromat nach THIELE[2]) unter Berücksichtigung der Angaben von RAMSPERGER[3]) dargestellt. Die Versuche wurden in dem gleichen Reaktionsgefäß, wie die Parawasserstoffversuche ausgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde mit Dioxan von 18 bis 120 mm gefüllt und dann Azomethan durch die Schleuse in kleinen genau bekannten Proben mitten in das Reaktionsgefäß gelassen. Druck und Temperatur wurden wie oben beschrieben, gemessen.

Strömungsversuche: Dioxan strömte durch ein 25 cm langes und 1 cm weites Supremaxrohr, das auf ungefähr 823° K geheizt war, dann durch eine Drosselkapillare (5 cm lang, 1 mm Durchmesser). Unmittelbar dahinter wurden in einer Falle alle mit flüssiger Luft kondensierbaren Reaktionsprodukte ausgefroren. Die nicht kondensierbaren wurden mit einer TÖPLER-Pumpe ständig abgepumpt und nach dem Versuch analysiert.

Analysen: Die Gasanalysen wurden in ähnlicher Weise wie bei GROSS und SUESS beschrieben, ausgeführt. Die Gase wurden nach beendetem Versuch durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle in eine Meßbürette gepumpt. Nachdem die Gesamtmenge (CO, H_2, CH_4, N_2) gemessen war, wurde CO durch Berührung mit Jodpentoxyd bei 160° C, H_2 und CH_4 nach Zumischen einer gemessenen Menge Sauerstoff durch Verbrennen an einer glühenden Platinspirale bestimmt. Nun wurde die Falle statt mit flüssiger Luft mit Aceton-Kohlensäure gekühlt, und die mit flüssiger Luft kondensierbaren Kohlenwasserstoffe (Äthan, Äthylen) abgepumpt und in gleicher Weise durch Verbrennen an Platin analysiert. Zur Bestimmung der Aldehyde wurde die noch gekühlte Falle nach Einlassen von Luft abgenommen, etwa 10 cm³ Wasser hineingegossen und nach Zustopfen und Auftauen geschüttelt. In dieser wässerigen Lösung wurde Formaldehyd nach LEBBIN[5]) mit Resorcin und Natronlauge und Acetaldehyd nach LEWIN[6]) mit Natriumnitroprussid und Piperidin nachgewiesen. Beide Methoden waren bei den kleinen Mengen colorimetrisch grob quantitativ zu verwenden und gaben mit dem verwendeten Dioxan keine Reaktion.

Wir danken Herrn Prof. EUCKEN für die Förderung dieser Arbeit durch viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen. Der eine von uns (J. D. LAMBERT) dankt der Universität Oxford, der andere (L. KÜCHLER) der Deutschen Helmholtz-Gesellschaft für die Verleihung eines Stipendiums.

[1]) PATAT und SACHSSE, a. a. O. [2]) THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 2575. [3]) RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 912. [4]) Siehe: PATAT und SACHSSE, a. a. O., Fig. 2, S. 114. [5]) LEBBIN, Z. **1897**, I, 270. [6]) LEWIN, Ber. dtsch. chem .Ges. **32** (1899) 3389.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Photochemische Untersuchungen im SCHUMANN-Ultraviolett Nr. 3.

(Die Weiterentwicklung der Niederspannungs-Xenonlampe. Quantenausbeuten photochemischer Gasreaktionen im Wellenlängengebiet unterhalb von 1500 Å[1].)

Von

W. Groth.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 37.)

Die Weiterentwicklung der HARTECKschen Xenonlampe mit Hilfe eines Flußspat-Vakuumspektrographen wird beschrieben und die Verteilung der Gesamtintensität der Lichtquelle im äußersten Ultraviolett auf die beiden Resonanzwellenlängen des Xenons bei 1470 Å und 1295 Å bestimmt. Ferner werden die Quantenausbeuten der Ammoniak- und der Kohlensäurezersetzung sowie der Ozonbildung aus reinem Sauerstoff und aus Sauerstoff—Stickstoff- und Sauerstoff—Argon-Gemischen gemessen.

1. Einleitung.

Es ist bekannt, daß eine Reihe von einfachen und wichtigen Stoffen, deren photochemische Reaktionen von großer Bedeutung sind, weil sie Einblicke in den Mechanismus chemischer Vorgänge gestatten, die auf keinem anderen Wege gewonnen werden können, deshalb nur wenig untersucht worden sind, weil sie erst im Wellenlängengebiet unterhalb von 1800 Å merklich zu absorbieren und damit als primäre photoaktive Komponente wirksam zu werden beginnen. Die Konvergenzstelle der Sauerstoff-Absorptionsbanden liegt bei 1750 Å[2]; die Bandenabsorption des Stickstoffs beginnt erst bei 1450 Å[3], die des Kohlenoxyds in stärkerem Maße bei 1545 Å[4] (Dissoziation kann aus energetischen Gründen erst in der Gegend von 1200 Å eintreten). Wasserdampf beginnt bei 1780 Å zu absorbieren[5], Methan intensiv bei 1600 Å[6], Äthan unterhalb von 1620 Å[7], Kohlen-

---

[1]) Frühere photochemische Untersuchungen im SCHUMANN-Ultraviolett: Nr. 1. HARTECK, P. und OPPENHEIMER, F., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 77. Nr. 2. GROTH, W., Z. Elektrochem. **42** (1936) 533. [2]) LADENBURG, R. und VAN VOORHIS, Physic. Rev. **43** (1933) 315. [3]) BIRGE, R. T. und HOPFIELD, J. J., Astrophys. J. **68** (1928) 257. [4]) HOPFIELD, J. J. und BIRGE, R. T., Physic. Rev. **29** (1927) 922. [5]) RATHENAU, G., Z. Physik **87** (1934) 32. [6]) DUNCAN, A. B. F. und HOWE, J. P., J. chem. Physics **2** (1934) 851. [7]) SCHEIBE, G. und GRIENEISEN, H., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 52.

dioxyd merklich bei 1700 Å [1]). Um photochemische Gasreaktionen im Gebiete unterhalb von 1500 Å untersuchen zu können, hatten Harteck und Oppenheimer [2]) vor einigen Jahren die Xenonlampe als Lichtquelle mit den Wellenlängen 1470 Å und 1295 Å, entsprechend Energien von 193 bzw. 219 kcal, angegeben. Systematische Untersuchungen mit Hilfe eines Flußspat-Vakuumspektrographen [3]) führten zu einer weitgehenden Monochromasierung der Lichtquelle im verwendeten Wellenlängenbereich durch Entfernung aller störenden Verunreinigungen in einer Kreislaufapparatur und zu einer Intensitätssteigerung um etwa den Faktor 10 durch die Einwirkung eines Magnetfeldes von einigen 1000 Gauß auf den für die ausgesendete Intensität maßgebenden Teil der Lampe. Es erwies sich nicht als zweckmäßig, die völlig gereinigte und nach dem Hinzufügen von einigen $^1/_{10}$ mm Xenon zu dem als Trägergas dienenden Neon von etwa 20 mm Druck von der Pumpapparatur abgeschlossene Lampe höher als bis zu einer Ausbeute von etwa $4 \cdot 10^{16}$ Quanten/sec zu belasten, die durch ein Flußspatfenster von 17·5 mm Durchmesser in den Reaktionsraum gesendet werden. Bei dieser Ausbeute, die einer Lichtintensität von $1{\cdot}7 \cdot 10^{16}$ Quanten/sec pro cm² entspricht,



Fig. 1. Aufnahmen mit kleinen Flußspatspektographen. Verhältnis der Belichtungszeiten: 1 : 10. Ia, IIa ohne Magnetfeld. Ib, IIb mit Magnetfeld.

[1]) Leifson, S., Astrophys. J. **63** (1926) 73. [2]) Harteck, P. und Oppenheimer, F., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 77. [3]) Groth, W., Z. Elektrochem. **42** (1936) 533. [4]) Die Linie 1295 Å ist nur auf der Originalplatte erkennbar (Anmerkung bei der Korrektur).

brannte die Lampe mit einer Stromstärke von 50 A bei 80 bis 90 V Brennspannung. Eine Steigerung der Intensität war nur auf Kosten der Betriebssicherheit und der Brenndauer möglich. Diese betrug bei der angegebenen Belastung viele 100 Stunden.

2. Die Verteilung der Gesamtintensität im äußersten Ultraviolett auf die Wellenlängen 1470 Å und 1295 Å.

Um die Verteilung der Intensität der Xenonlampe im äußersten Ultraviolett auf die Resonanzlinien bei 1470 Å und 1295 Å zu bestimmen, wurde von der außerordentlich starken Absorption des Sauerstoffs in der Gegend der langwelligeren Linie Gebrauch gemacht. Nach den Messungen LADENBURGS[1]) liegt das Maximum der SCHUMANN-Ultraviolettabsorption des Sauerstoffs bei 1450 Å. Für die Wellenlänge 1470 Å beträgt der dekadische Extinktionskoeffizient 206, so daß bei einer Schichtdicke von 30 mm und einem Druck von 2 mm *Hg* diese Wellenlänge vom Sauerstoff nahezu vollkommen — zu 97 % — absorbiert wird. Die kurzwelligere Linie dagegen wird unter diesen Bedingungen nur zu etwa 23 % absorbiert. Der dekadische Extinktionskoeffizient des Sauerstoffs für diese Wellenlänge wurde aus Absorptionsmessungen bei verschiedenen Drucken (0·9 bis 5·0 mm *Hg*) zu 16 bestimmt.

Die für die Absorptionsmessungen verwendete Versuchsanordnung ist in Fig. 2 schematisch dargestellt.

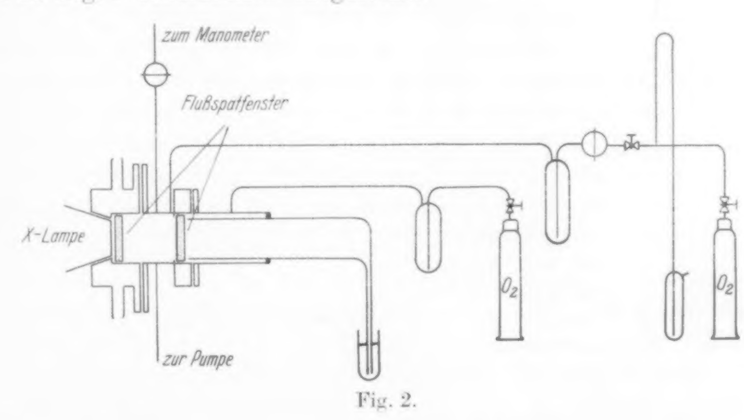


Fig. 2.

Gereinigter und getrockneter Sauerstoff strömte aus einer Bombe über Ventile in das Absorptionsgefäß, das mit einem Planschliff an

[1]) LADENBURG, R. und VAN VOORHIS, Physic. Rev. **43** (1933) 315.

der Xenonlampe befestigt war, und wurde dann von einer zweistufigen Ölpumpe abgesaugt. Der Druck im Absorptionsgefäß wurde mit einem BODENSTEINschen Quarz-Spiralmanometer gemessen. Das Absorptionsgefäß hatte eine Länge von 30 mm und wurde von einem zweiten Flußspatfenster verschlossen. Die aus diesem Fenster austretende Intensität wurde mit Hilfe einer photochemischen Reaktion — der Ozonbildung aus Sauerstoff, über deren Quantenausbeute im nächsten Abschnitt berichtet wird — gemessen. Um aus diesen Messungen zu einer Bestimmung der Intensitätsverhältnisse innerhalb der Reaktionskammer zu gelangen, mußte die Absorption der Strahlung durch das zweite Flußspatfenster von 2·5 mm Dicke in Rechnung gesetzt werden. Von SCHNEIDER[1]) ist die Durchlässigkeit des Flußspats bis zur Grenze bei 1230 Å herab bestimmt worden. Aus seinen Messungen ergibt sich für die Wellenlänge 1470 Å der Wert $\alpha = 1{\cdot}37$, für die Wellenlänge 1295 Å der Wert $\alpha = 2{\cdot}21$ (α = dekadischer Extinktionskoeffizient).

Das Ergebnis einer derartigen Absorptionsmessung ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Intensität hinter dem zweiten Flußspatfenster bei Hochvakuum in der Absorptionskammer ist dabei willkürlich gleich 100 gesetzt worden. Für das Intensitätsverhältnis der Wellenlänge 1470 Å zu allen übrigen vom Sauerstoff absorbierten Wellenlängen ergibt sich daraus der Wert 1·1:1.

Je nach der Beschaffenheit des verwendeten Flußspatfensters — es genügen bekanntlich die geringsten, chemisch kaum nachweisbaren Verunreinigungen, um die Durchlässigkeit des Flußspats im äußersten Ultraviolett stark herabzusetzen — schwankte das Verhältnis $I_{1470}/(I_{1295} + I_{\text{Verunreinigungslinien}})$ zwischen 1·1/1 und 2·7/1.

Tabelle 1.

Sauerstoffdruck im Absorptionsgefäß	Intensität hinter dem 2. Fenster in willkürlichen Einheiten		
$<1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg	100		daraus berechnetes Intensitätsverhältnis der in das Reaktionsgefäß eintretenden Strahlung unter Berücksichtigung der Absorption des 2. Fensters von 2·5 mm Dicke.
2·1 mm Hg	27	1·1	
5·7 mm Hg	15·5	1	

[1]) SCHNEIDER, E. G., Physic. Rev. **45** (1934) 152.

3. Die Quantenausbeute der Ammoniak- und der Kohlensäurezersetzung. Die Quantenausbeute der Ozonbildung aus reinem Sauerstoff und aus Sauerstoff—Argon- und Sauerstoff—Stickstoff-Gemischen.

Absolute Energiemessungen im Wellenlängengebiet unterhalb von 1500 Å sind praktisch unmöglich. Quantenausbeuten photochemischer Zerfallsreaktionen sind in dieser Spektralgegend noch nicht gemessen worden. Es mußten deshalb zur Bestimmung der von der Lichtquelle im äußersten Ultraviolett ausgesendeten Intensität Vergleichsmessungen der photochemischen Zersetzung mehrerer Gase benutzt werden, aus denen sich — wie später gezeigt werden wird — die Zahl der ausgesendeten Quanten eindeutig festlegen ließ. Zu diesem Zwecke wurden die Ammoniak- und Kohlendioxydzersetzung sowie die Ozonbildung herangezogen.

Die Quantenausbeute der Ammoniakzersetzung ist von Wiig und Kistiakowsky[1]) bis zur Wellenlänge 2100 Å herab bestimmt worden. Es ergab sich für dieses Gebiet der Wert 0·17. Für die Quantenausbeute der Ozonbildung aus Sauerstoff fand Noyes[2]) bei Wellenlängen von 1720 Å bis 1900 Å den Wert 2·0. Die photochemische Zersetzung von Kohlendioxyd war bisher noch nicht quantitativ untersucht worden. Der Primärprozeß erfolgt im verwendeten Wellenlängengebiet nach der Gleichung:

$$CO_2 + h\nu = CO + O.$$

Diese Dissoziation in unangeregte Bestandteile erfordert 127 kcal und ist daher im ganzen Absorptionsbereich des Kohlendioxyds (siehe Teil 1) möglich. Nach Leifson[3]) ist die Absorption bei Atmosphärendruck und 15 mm Schichtdicke von 1610 Å ab vollständig. Es wird also bei der verwendeten Schichtdicke von 30 mm die gesamte Intensität der Xenonlampe im äußersten Ultraviolett absorbiert.

Die im Primärprozeß entstehenden O-Atome reagieren mit dem Kohlendioxyd nicht. Sie können erstens mit einem zweiten O-Atom im Dreierstoß O_2 bilden, zweitens können sie sich an die entstehenden O_2-Moleküle ebenfalls im Dreierstoß zu Ozon anlagern. Drittens können die O-Atome mit CO im Dreierstoß CO_2 zurückbilden. Daß diese Rekombination gering sein würde, ließ sich schon aus Unter-

[1]) Wiig, E. O. und Kistiakowsky, G., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1806. [2]) Noyes jun., W. A., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 559. [3]) Leifson, S., Astrophys. J. **63** (1926) 73.

suchungen über die Einwirkung von O-Atomen auf CO sowohl bei niedrigen Drucken (O-Atome aus der Gasentladung)[1]) als auch bei Atmosphärendruck (photochemisch mit dem Lichte des Aluminiumfunkens erzeugte O-Atome)[2]) voraussehen. In der folgenden Mitteilung[3]) über die Photoreaktion von Kohlendioxyd—Sauerstoff-Mischungen bei sehr kleinem Sauerstoffgehalt wird gezeigt, daß die Stoßausbeute dieser Reaktion etwa $^1/_{40}$ ist, während es bekannt ist, daß die Reaktion $O + O + (M) = O_2 + (M)$ bei jedem Dreierstoß erfolgt. Bei Verwendung eines Reaktionsgefäßes aus vergoldetem Metall ließ sich im abziehenden Gas kein Ozon nachweisen. Es ist also anzunehmen, daß die Quantenausbeute der Kohlendioxydzersetzung in bezug auf zerfallende CO_2-Moleküle 1, in bezug auf entstehende CO- und O_2-Moleküle 1·5 ist. Unter Berücksichtigung der zu erwartenden Rekombination von 2·5 % verringern sich die Ausbeuten auf 0·98 bzw. 1·47. Diese Werte sind in bester Übereinstimmung mit den Messungen an Ammoniak und an Sauerstoff. Für die Ammoniakzersetzung ergab sich mit ihnen für die Wellenlängen 1470 Å und 1295 Å die Quantenausbeute $0·17 \pm 0·02$. Das ist der gleiche Wert, den Wiig und Kistiakowsky bei den Wellenlängen oberhalb von 2000 Å fanden. Die Ozonbildung fand mit einer Ausbeute von $1·90 \pm 0·05$ statt. Die Abweichung gegen den von Noyes bei 1700 Å bis 1900 Å gefundenen Wert erklärt sich folgendermaßen: Die schon erwähnte außerordentlich starke Absorption des Sauerstoffs für die Wellenlänge 1470 Å, die bei diesen Messungen 73 % der gesamten absorbierten Intensität ausmachte, bewirkt, daß die Hauptmenge des Lichtes schon in einer Schichtdicke von einigen $^1/_{100}$ mm absorbiert wird. In dieser Nähe des Flußspatfensters herrscht aber bei der verwendeten Anordnung noch keine vollkommene Strömung, so daß sowohl die primär entstehenden O-Atome als auch die von ihnen beim Zusammenstoß mit O_2-Molekülen im Dreierstoß gebildeten Ozonmoleküle hier eine relativ große Konzentration haben und nur durch Diffusion in den Gasstrom gelangen können. Sie können daher zum Teil miteinander abreagieren, zum Teil können die Ozonmoleküle auch durch das von ihnen absorbierte Licht zerstört werden. Es ergab sich daher auch eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Strömungsgeschwindigkeit, die in der Tabelle 2 wiedergegeben

[1]) Harteck, P. und Kopsch, U., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 327. [2]) Jackson, W. F., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2631. [3]) Groth, W., Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 315.

ist. Der Wert 1·90 ist der Grenzwert für die größten verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten.

Tabelle 2.

Strömungsgeschwindigkeit in cm^3/min	Quantenausbeute der Ozonbildung
100	1·66
300	1·83
600	1·90

Die Versuchsanordnung ist, vom Absorptionsgefäß abgesehen, die gleiche, wie in Fig. 2 schematisch gezeichnet ist. Der Sauerstoff strömt aus einer Bombe durch mehrere Waschflaschen zur Reinigung und Trocknung in einem weiteren, äußeren Rohr auf das Flußspatfenster der Lampe zu und durch das innere Glasrohr, das nahe an das Lampenfenster heranreicht, in die Analysenapparatur ab. Dadurch wird vermieden, daß die Reaktionsprodukte mit Metall, Hahnfett usw. in Berührung kommen. Das Ozon wurde durch Einleiten in 1%ige Kaliumjodidlösung und Titration des freien Jods mit $^1/_{10}$ norm. bzw. $^1/_{100}$ norm. Thiosulfatlösung bestimmt. Später wurde es durch Absorptionsmessungen in einem 1·20 m langen Absorptionsrohr, das auf beiden Seiten mit einem Quarzfenster verschlossen war, mit der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å quantitativ bestimmt.

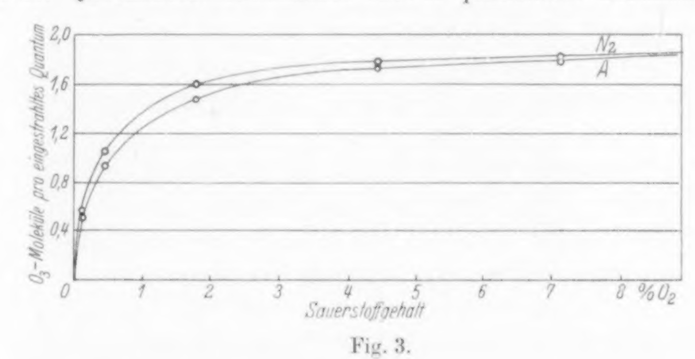


Fig. 3.

In der gleichen Apparatur wurden die Ozonausbeuten bestimmt, die sich bei Bestrahlung von Mischungen aus reinem Stickstoff bzw. Argon mit geringen Sauerstoffzusätzen ergeben. Das Ergebnis ist in der Fig. 3 wiedergegeben. Die eingezeichneten Meßpunkte sind Mittelwerte aus einer großen Zahl von Versuchen, bei denen sowohl die Intensität der Lichtquelle als auch die Strömungsgeschwindigkeit

der Gase variiert wurden, diese in dem Bereiche, der die Unabhängigkeit der Quantenausbeute von der Strömungsgeschwindigkeit sicherstellte.

Es ergab sich, daß sowohl beim Stickstoff wie beim Argon der Höchstwert der Ozonausbeute schon bei etwa 4% Sauerstoffgehalt erreicht wird, während bei sehr kleinen Sauerstoffzusätzen — unterhalb von 4% — die unvollständige Absorption, besonders der kurzwelligen Xenonlinie, und die Sekundärzersetzung der gebildeten Ozonmoleküle eine Rolle spielt. Da bei diesen Sauerstoffpartialdrucken die Ozonausbeute auch durch die Reaktion $O_3 + O = 2O_2$ herabgedrückt wird, erklärt sich das unterschiedliche Verhalten von Stickstoff und Argon. Aus früheren Messungen KISTIAKOWSKYS[1]) ist bekannt, daß für die Gegenreaktion, die Ozonbildung im Dreierstoß, Stickstoff als Stoßpartner wirksamer ist als Argon.

Die bei bestimmten Sauerstoffpartialdrucken gefundenen Ozonmengen geben — unter Berücksichtigung dieser Wirksamkeit der verschiedenen Molekülarten — ein Maß für die auch bei anderen Reaktionen bei entsprechendem Sauerstoffzusatz zu erwartenden Mengen von Reaktionsprodukten, falls die Reaktionen mit der Quantenausbeute 2 verlaufen. Von dieser Tatsache wird in den folgenden Untersuchungen Gebrauch gemacht werden.

Diese Arbeit, die auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. P. HARTECK ausgeführt wurde, wurde durch die Unterstützung des Stifterverbandes des Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

Der Linde-Gesellschaft sei für die Überlassung größerer Mengen reiner Edelgase, der Osram-Studiengesellschaft für die Lieferung hochbelastbarer Glühelektroden gedankt.

[1]) KISTIAKOWSKY, G., Z. physik. Chem. (A) **117** (1925) 337.

Photochemische Untersuchungen im SCHUMANN-Ultraviolett Nr. 4.

(Die photochemische Kohlenoxydoxydation und Kohlenoxyd als Sensibilisator.)

Von

W. Groth.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 37.)

Strömende Gemische von Kohlenoxyd und wenigen Prozenten Sauerstoff werden bei Atmosphärendruck mit dem Lichte der Xenonlampe bestrahlt (1470 Å und 1295 Å), und die Reaktionsprodukte — Ozon und Kohlendioxyd — in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck gemessen. Für die CO_2-Bildung aus CO- und O-Atomen im Dreierstoß ergibt sich eine Stoßausbeute von $^1/_{40}$. — Ferner werden Gemische von CO und Wasserstoff mit der gleichen Lichtquelle bestrahlt. Das Molekül CO dient in diesem Fall als Sensibilisator der Aldehydbildung aus CO und H-Atomen. Gemische von CO und Methan ergeben bei Bestrahlung ebenfalls Formaldehyd bzw. Glyoxal.

1. Einleitung.

Die Einwirkung von O-Atomen, die aus der Gasentladung gewonnen wurden, auf CO bei geringen Drucken (etwa 1 mm) ist von HARTECK und KOPSCH[1]) bei Zimmertemperatur und von HARTECK und GEIB[2]) bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht worden. Es ergab sich eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit der O-Atome mit CO; die Ausbeute betrug bei Zimmertemperatur etwa 3 %, bei der Temperatur der flüssigen Luft etwa 1·3 % CO_2. Die heterogene (Wand-) Reaktion zwischen CO und angeregten O-Atomen im ^1D-Zustand, die durch photochemische Dissoziation mit einer Wasserstofflampe hergestellt waren, wurde bei Drucken von etwa 0·1 mm von POPOV[3]) untersucht und ihre Stoßausbeute als groß gegen $^1/_{100}$ gefunden. Andererseits fand JACKSON[4]) bei Bestrahlung strömender CO-Sauerstoffgemische (6 bis 100 % O_2) bei Zimmertemperatur mit dem Lichte des Aluminiumfunkens als einziges Reaktionsprodukt Ozon und schloß aus der Gleichheit der gefundenen Ozonmengen mit denen,

[1]) HARTECK, P. und KOPSCH, U., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 327.
[2]) GEIB, K. H. und HARTECK, P., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1932) 1815.
[3]) POPOV, B., Acta Physicochimica URSS. **3** (1935) 223. [4]) JACKSON, W. F., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2631.

die N_2—O_2-Gemische mit entsprechenden Sauerstoffpartialdrucken ergaben, auf die völlige Abwesenheit von CO_2 und daraus auf eine Stoßausbeute der Kohlensäurebildung aus CO und atomarem Sauerstoff von kleiner als $^1/_{150}$. Die außerordentlich starke Absorption des Sauerstoffs in der Gegend von 1450 Å[1]) ermöglichte es — wie schon in der vorhergehenden Mitteilung[2]) näher ausgeführt wurde —, bei Bestrahlung mit dem Lichte der Xenonlampe, deren Intensität im äußersten Ultraviolett aus den Resonanzlinien des Xenons bei 1470 Å und 1295 Å besteht, Gemische von CO mit sehr wenig Sauerstoff — 0·2 bis 8 % — zu untersuchen, da schon wenige Millimeter O_2 bei einer Schichtdicke von einigen Zentimetern nahezu die gesamte eingestrahlte Intensität absorbieren. Die dabei entstehenden Mengen von Ozon und CO_2 liegen in der gleichen Größenordnung und geben ein sehr genaues Maß für das Verhältnis der Dreierstoßausbeuten der beiden Anlagerungsreaktionen $CO + O + M = CO_2 + M$ und $O + O_2 + M = O_3 + M$ (wobei M der dritte Stoßpartner ist) unter den angegebenen Versuchsbedingungen.

2. Die Versuchsanordnung.

Die Lichtquelle ist in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben worden. Die Xenonlampe sendet durch ein Flußspatfenster von 17·5 mm Durchmesser und einer für den Strahlendurchgang wirksamen Öffnung von 2·5 cm² eine Gesamtintensität von $4 \cdot 10^{16}$ Quanten/sec im äußersten Ultraviolett in den Reaktionsraum von etwa 7 cm³ Volumen, die sich auf die beiden Resonanzlinien des Xenons bei 1470 Å und 1295 Å in einem Verhältnis verteilt, das je nach der Beschaffenheit des Flußspatfensters zwischen 2·7 : 1 und 1·1 : 1 schwankt.

Das Kohlenoxyd strömte aus einer Bombe durch ein mit flüssigem Sauerstoff gekühltes Ausfriergefäß und zur Entfernung des Sauerstoffs über glühende Kohle von etwa 1100° C. Leerversuche ergaben, daß das so gereinigte CO völlig frei von Sauerstoff war. Kohlendioxyd wurde durch mehrere Waschflaschen mit Kalilauge bzw. Barytwasser entfernt, die Feuchtigkeit in einer Reihe von Waschflaschen, die mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurden, ausgefroren. Der Sauerstoff wurde in einem Elektrolyseur (50 %ige Kalilauge mit Platinelektroden) in konstanten, genau regulierbaren Mengen zugefügt und das Gemisch

[1]) Ladenburg, R. und van Voorhis, C. C., Physic. Rev. **43** (1933) 315.
[2]) Groth, W., Z. physik. Chem. **37** (1937) 307.

durch eine Reaktionskammer geleitet, die mit Hilfe von Metallschliffen vor dem Flußspatfenster der Xenonlampe befestigt war. Um zu vermeiden, daß die Reaktionsprodukte mit Metallen, Fett usw. in Berührung kamen, strömte das Gemisch durch ein weiteres, äußeres Rohr auf das Flußspatfenster zu und durch ein engeres, inneres Glasrohr, das einen etwas kleineren Durchmesser als das Fenster der Lampe hatte und dieses nahezu berührte, in die Analysenapparatur ab (siehe Fig. 1).

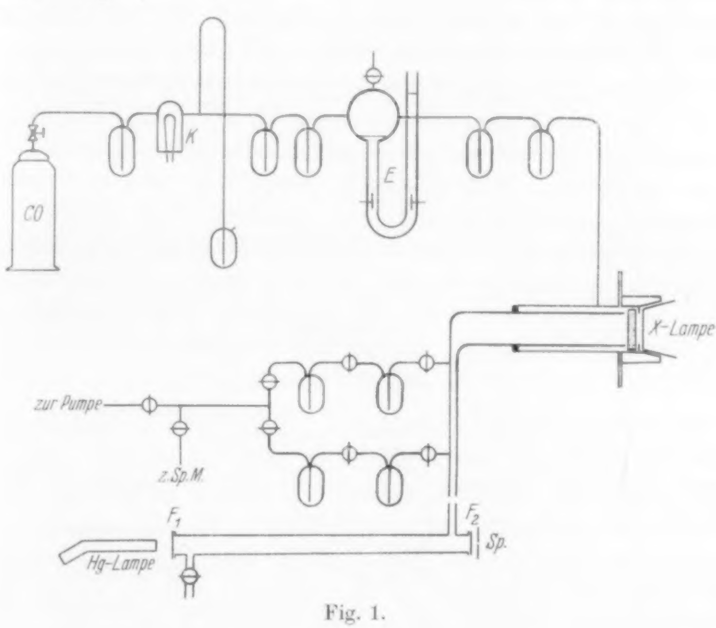


Fig. 1.

Zur Bestimmung des Ozons wurde das abziehende Gas direkt in 1%ige Kaliumjodidlösung eingeleitet und das freie Jod mit $^1/_{100}$ norm. Thiosulfatlösung titriert. Das gebildete Kohlendioxyd wurde in zwei Ausfriergefäßen durch flüssigen Sauerstoff zurückgehalten, wobei abwechselnd zwei Apparaturen benutzt werden konnten. Nach beendetem Versuch konnte die Menge des gebildeten Kohlendioxyds mittels eines Bodensteinschen Quarz-Spiralmanometers volumetrisch bestimmt werden.

Zur Bestimmung der absorbierten Quanten wurden vor und nach den Versuchen mit Kohlenoxyd—Sauerstoff-Gemischen Gemische von Stickstoff und Sauerstoff derselben prozentuellen Zu-

sammensetzung durch die gleiche Apparatur geleitet und die Menge des gebildeten Ozons bestimmt. Sie gibt — wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt wurde — ein sehr genaues Maß für die gesamte absorbierte Energie.

3. Ergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in der Fig. 2 graphisch dargestellt, wobei die einzelnen Meßpunkte Mittelwerte aus einer großen Zahl von Einzelmessungen sind.

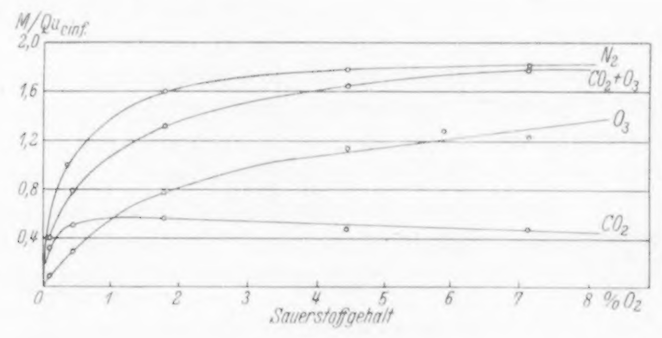


Fig. 2.

Bei kleinen Sauerstoffdrucken — unter 1% — überwiegt die Kohlendioxydbildung die Ozonbildung noch bei weitem. Hier sind die Meßergebnisse allerdings schwer quantitativ zu erfassen, da die Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Reaktionsgase — mit Ausnahme des Sauerstoffs — nicht bekannt sind. Aus den qualitativen Ergebnissen von LEIFSON[1]) ist anzunehmen, daß bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1% das Kohlenoxyd die Linie 1295 Å stärker absorbiert als der Sauerstoff, während die Linie bei 1470 Å auch bei den kleinsten Sauerstoffdrucken bedeutend stärker vom Sauerstoff als von anderen Gasen absorbiert wird. Die Absorption ist allerdings erst in einer Schichtdicke von mehreren Zentimetern vollständig. Deshalb geht aus geometrischen Gründen ein Teil der Intensität verloren, und ein Teil der Strahlung kann in nicht zu vernachlässigendem Maße auf die Reaktionsprodukte einwirken und sie zum Teil wieder zersetzen. Dazu kommt noch, daß bei niedrigen Sauerstoffdrucken nicht jedes *O*-Atom Ozon bildet, sondern daß die *O*-Atome auch das gebildete Ozon zersetzen können. Die Absorption durch das Kohlen-

[1]) LEIFSON, S., Astrophys. J. **63** (1926) 73.

oxyd bewirkt, daß die Gesamtmenge der gefundenen Reaktionsprodukte im Falle der Kohlenoxyd—Sauerstoff-Gemische bei sehr niedrigen Sauerstoffdrucken kleiner ist als bei entsprechenden Stickstoff—Sauerstoff-Gemischen. Von etwa 4 % Sauerstoffgehalt an wird dagegen praktisch das gesamte Licht vom Sauerstoff absorbiert, so daß dann die Absorption der anderen Gase keine Rolle mehr spielt. [Die Absorption des Kohlenoxyds wurde in besonderen Versuchen (siehe Teil IV) bei einer Schichtdicke von 30 mm und bei Atmosphärendruck zu 77 % bestimmt.] Dann ergeben sich für die Summe der gebildeten O_3- und CO_2-Moleküle mit großer Annäherung die bei entsprechenden Stickstoff—Sauerstoff-Mischungen gefundenen Mengen von Ozonmolekülen. Die Anlagerungsreaktionen $O+O_2+M=O_3+M$ und $O+CO+M=CO_2+M$ erfolgen also mit der gleichen Quantenausbeute von zwei gebildeten Molekülen pro absorbiertes Quant. Das Verhältnis ihrer Stoßausbeuten läßt sich aus den gefundenen O_3-Mengen, die von etwa 4 % Sauerstoffgehalt an proportional dem Sauerstoffdruck ansteigen, und aus den CO_2-Mengen, die gleichzeitig linear abfallen, leicht berechnen. Es gilt:

$$\frac{d[O_3]/dt}{d[CO_2]/dt}=\frac{k_1[O][O_2][M]}{k_2[O][CO][M]}=\frac{k_1[O_2]}{k_2[CO]}.$$

Für einen Sauerstoffgehalt von 5 % ist z. B.:

$$[O_2]/[CO]=5/95$$

und das Experiment ergibt für diesen Sauerstoffgehalt:

$$\frac{d[O_3]/dt}{d[CO_2]/dt}=\frac{1\cdot22}{0\cdot55}.$$

Daraus berechnet sich für das Verhältnis der Dreierstoßausbeuten, da die Stoßzahl zwischen O-Atomen, O_2-Molekülen und Dreierstoßpartnern einerseits und die zwischen O-Atomen, CO-Molekülen und Dreierstoßpartnern andererseits unter Normalbedingungen praktisch gleich sind,

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{5\cdot0\cdot55}{95\cdot1\cdot22}\approx\frac{1}{40},$$

d. h. CO_2 bildet sich bei einer Zusammensetzung der Dreierstoßpartner von 4 bis 8 % Sauerstoff und entsprechend 96 bis 92 % Kohlenoxyd vierzigmal so langsam wie Ozon.

Aus der Kinetik der Ozonbildung und -zersetzung ist bekannt, daß die Reaktion $O+O_2+M=O_3+M$ ohne Aktivierungswärme verläuft. Aus dem Verhältnis der Dreierstoßausbeuten würde sich damit für die Reaktion $O+CO+M=CO_2+M$ eine Aktivierungswärme von 2·2 kcal ergeben. Dieser Wert ist aus zwei Gründen zu korrigieren:

1. Der sterische Faktor der Ozonbildung wird mit 1·0 angesetzt, derjenige der Kohlendioxydbildung ist sicher kleiner als 1·0, da es nicht gleichgültig sein kann, von welcher Seite aus das O-Atom an das CO-Molekül heranfliegt. Ein sterischer Faktor von 0·5 wird dieser Tatsache angenähert Rechnung tragen, wodurch die Aktivierungswärme der Kohlendioxydbildung auf etwa 1·8 kcal heruntergedrückt wird. 2. Dieser Wert ist aber noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, der von der verschiedenen Wirksamkeit der beiden Dreierstoßpartner (O_2 bzw. CO) in den beiden Anlagerungsreaktionen herrührt. Für die Wirksamkeit des Kohlenoxyds bei der Ozonbildung aus O-Atomen und O_2-Molekülen im Dreierstoß hat KISTIAKOWSKY[1]) unter der Annahme, daß die Wirksamkeit des Sauerstoffs 1·0 ist, den Wert 0·62 gefunden. Über die Wirksamkeit der beiden Gase bei der Kohlendioxydbildung lassen sich keine genauen Angaben machen. Eine Aktivierungswärme von 1·8 kcal ist nicht in Widerspruch mit der Tatsache, daß HARTECK und GEIB[2]) bei der Temperatur der flüssigen Luft eine nur um die Hälfte geringere CO_2-Ausbeute erhielten als HARTECK und KOPSCH[3]) bei Zimmertemperatur. Diese Experimente sind allerdings nur schwer auszuwerten, da bei den Versuchen bei tiefer Temperatur die atomreichen Gase einerseits noch nicht ganz die Temperatur des Kältebades angenommen hatten, andererseits ihre Stoßzahl infolge ihrer größeren Dichte und des Einflusses der SUTHERLANDschen Konstanten nicht unerheblich steigt.

4. Durch Kohlenoxyd sensibilisierter Wasserstoffzerfall.

Die Absorption des Wasserstoffs beginnt erst bei 1125 Å. Wasserstoff kann deshalb auch bei Bestrahlung mit dem Lichte der Xenonlampe nicht als primäre photochemische Komponente wirken. Kohlenoxyd dagegen hat nach LEIFSON[4]) schon von 1545 Å ab Absorptionsbanden. Die Absorption des Kohlenoxyds für die Gesamtstrahlung der Xenonlampe wurde in einer Schichtdicke von 30 mm und bei Atmosphärendruck gemessen, indem die Ozonisierung hinter einem zweiten, das Absorptionsgefäß abschließenden Flußspatfenster bestimmt wurde (siehe Fig. 2 der vorhergehenden Mitteilung). Es ergab sich eine Schwächung der einfallenden Intensität auf 23%. Da die Energie des absorbierten Lichts selbst bei Absorption der Linie 1295 Å zur Dis-

[1]) KISTIAKOWSKY, G., Z. physik. Chem. **117** (1925) 337. [2]) HARTECK, P. und GEIB, K. H., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1932) 1815. [3]) HARTECK, P. und KOPSCH, U., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 327. [4]) LEIFSON, S., Astrophys. J. **63** (1926) 73.

soziation des CO-Moleküls nicht ausreicht[1]), führt die Lichtabsorption im Bandenabsorptionsgebiet zu angeregten Molekülen. Prädissoziation ist in diesem Wellenlängengebiet nicht beobachtet worden.

Die Versuche ergaben bei Bestrahlung von strömenden Wasserstoff—Kohlenoxyd-Gemischen von Atmosphärendruck mit dem Lichte der Xenonlampe Formaldehyd- und Glyoxalbildung.

Die Reinigung des Kohlenoxyds erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Der Wasserstoff war reinster Elektrolytwasserstoff, der durch mit flüssiger Luft gekühlte Absorptionskohle nachgereinigt wurde. Leerversuche ergaben, daß bei Bestrahlung des Wasserstoffs bzw. des Kohlenoxyds allein keine Aldehyde gebildet wurden. Die größte Ausbeute ergab sich bei Mischungen von Wasserstoff und Kohlenoxyd etwa von 1:1. Sowohl bei höheren Wasserstoff- wie bei höheren Kohlenoxydgehalten nahm die gebildete Aldehydmenge ab. Sie nahm ebenfalls bei Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit ab, da dann die gebildeten Aldehyde durch das von ihnen absorbierte Licht zerstört werden konnten.

Das Molekül CO kann also bei Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen (unterhalb von 1545 Å) als Sensibilisator photochemischer Reaktionen wirken, entsprechend dem Quecksilber bei Bestrahlung mit der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å. In den Versuchen mit $H_2—CO$-Gemischen wird das H_2-Molekül durch das angeregte CO-Molekül im Stoß zweiter Art dissoziiert, und die entstehenden H-Atome lagern sich an ein CO-Molekül zu COH an. Das Radikal COH bildet entweder mit einem zweiten COH-Radikal $(COH)_2$ oder disproportioniert sich zu $HCOH$ und CO. Vielleicht reagiert aber auch COH mit H_2 im Zweierstoß oder mit H im Dreierstoß zu $HCOH$[2]). Durch jedes vom Kohlenoxyd absorbierte Quant wurden etwa 0·5 Aldehydgruppen gebildet, während Marshall[3]) in seinen ersten Messungen für die Quantenausbeute der Aldehydbildung aus Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff, der mit Quecksilber für die Quecksilberresonanzstrahlung sensibilisiert war, den Wert 3 fand und die exakteren Messungen von Frankenburger[4]) für die gleiche Reaktion Werte zwischen 0·9 und 1·5 ergaben. Der Grund für die wesentlich geringere Quantenausbeute bei der durch CO sensibilisierten Reaktion liegt vielleicht darin, daß die angeregten CO-Moleküle

[1]) Siehe z. B. Sponer, H., Molekülspekten I. S. 33. [2]) Siehe Geib, K. H., Erg. exakt. Naturwiss. Bd. XV. S. 44. [3]) Marshall, A. I., J. physic. Chem. **30** (1926) 1078. [4]) Frankenburger, W., Z. Elektrochem. **36** (1930) 757.

zum Teil ihre Energie auch in Form von Fluorescenzstrahlung wieder abgeben können. Versuche über die Fluorescenzstrahlung der untersuchten Gase sind im Gange.

5. Versuche mit Kohlenoxyd-Methan-Gemischen.

Bei Bestrahlung von Mischungen von Methan und Kohlenoxyd konnte ebenfalls die Bildung von Aldehydgruppen nachgewiesen werden. Der Nachweis der Aldehyde erfolgte in beiden Fällen colorimetrisch nach der Methode von SCHRYVER durch Vergleich mit Lösungen bekannter Formaldehyd- bzw. Glyoxalgehalte.

Das Methan war durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gereinigt worden und gab im Leerversuch keine nachweisbaren Aldehydmengen.

Diese Versuche sind allerdings dadurch unübersichtlich, daß auch das Methan, wie in Absorptionsversuchen festgestellt wurde, einen Teil der Gesamtstrahlung der Xenonlampe im äußersten Ultraviolett absorbiert. Diese Absorption, die bei 30 mm Schichtdicke und Atmosphärendruck 28% beträgt, führt zu einer Dissoziation des Methanmoleküls nach der Gleichung:

$$CH_4 + h\nu = CH_3 + H \quad \text{oder} \quad CH_4 + h\nu = CH_2 + H_2,$$

und die dabei entstehenden Atome und Radikale haben die Möglichkeit, entweder zu CH_4 zu rekombinieren oder mit CO weiterzureagieren. Daneben können auch in diesem Fall durch Lichtabsorption angeregte CO-Moleküle zur Dissoziation des Methanmoleküls im Stoß zweiter Art Anlaß geben.

Die auch bei diesen Versuchen gefundene geringe Ausbeute von etwa $^1/_{10}$ Aldehydgruppen pro absorbiertes Quant zeigt, daß die Rekombination der Spaltungsprodukte eine wesentliche Rolle spielt, ein Ergebnis, das in Übereinstimmung mit Versuchen über den photochemischen Zerfall an reinem Methan ist, über die in einer späteren Arbeit berichtet werden wird.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des Stifterverbandes der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt.

Herrn Prof. HARTECK danke ich herzlich für viele Anregungen und wertvolle Diskussionen.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 37. 1200.

Konstitution von Phosphiden, Arseniden, Antimoniden und Wismutiden des Lithiums, Natriums und Kaliums.

(23. Mitteilung über Metalle und Legierungen[1]).)

Von

G. Brauer und **E. Zintl.**

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 6. 37.)

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen α-Li_3Sb, Li_3As, Li_3P, Na_3Bi, Na_3Sb, Na_3As, Na_3P, K_3Bi, K_3Sb, K_3As werden beschrieben. Die Ermittelung ihrer Gitterstruktur mit Hilfe von Pulver- und Einkristallaufnahmen führt zu einem eigenen Typ, dem hexagonalen Na_3As-Typ, dessen Elementarzelle $2\,X$ (P, As, Sb, Bi) in: $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$ und $6\,M$ (Li, Na, K) in: $0\,0\,\frac{1}{4}$, $0\,0\,\frac{3}{4}$; $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2}+z)$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}(\frac{1}{2}-z)$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{z}$ enthält. Li_3Sb tritt außerdem noch in einer kubischen Modifikation (β-Li_3Sb) mit dem Gittertyp des Li_3Bi (Cu_3Al) auf.

Aus den Teilchenabständen der untersuchten Verbindungen werden mit Hilfe der bekannten Kationenradien Radien für die dreifach negativen Anionen von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut abgeleitet. Diese Radien sind abhängig vom Polarisationszustand des Anions. Innerhalb der morphotropen Reihe der Strukturen vom Li_3Bi—Na_3As—Li_3N-Typus kann eine Abgrenzung nach Radienquotienten vorgenommen werden.

Das Na_3As-Gitter ist annähernd antiisomorph mit dem Tysonitgitter. Anscheinend läßt sich Na_3As in das Antifluoritgitter des Natriumselenids einbauen; dies entspricht der Mischkristallbildung von LaF_3 (Tysonitstruktur) mit SrF_2 (Fluoritgitter).

Von den binären Verbindungen der Alkalimetalle sind sowohl in präparativer Hinsicht als auch bezüglich des Feinbaues die einfachen Halogenide und Chalkogenide am besten untersucht. Die Konstitution von Verbindungen jener Metalle mit den anionenbildenden Elementen aus der vierten und fünften Gruppe des periodischen Systems hingegen ist mit wenigen Ausnahmen[2]) noch unbekannt, und auch die Erforschung der Struktur von Alkalilegierungen mit Elementen fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen steht noch an ihrem Anfang.

Nun beanspruchen gerade die Verbindungen der extrem unedlen Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen drei, vier und fünf

[1]) 22. Mitteilung: Zintl, E., Harder, A. und Haucke, W., Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 354. [2]) Vgl. frühere Mitteilungen von E. Zintl und Mitarbeitern.

Stellen vor den Edelgasen ein besonderes Interesse in Hinsicht auf eine Abgrenzung dieser Elemente nach ihrer Fähigkeit zur Anionenbildung. Wahrscheinlich fällt diese Fähigkeit mit derjenigen zur Bildung flüchtiger Hydride zusammen, und es ist weiterhin die Vermutung ausgesprochen und belegt[1]) worden, daß eine Abgrenzung in diesem Sinne auch in der Stöchiometrie und der Struktur der Verbindungen ihren Ausdruck finde.

Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen sind die alkalireichsten Verbindungen der Elemente eine bis vier Stellen vor den Edelgasen im allgemeinen valenzmäßig zusammengesetzt; nur in einzelnen Fällen besonders starker Polarisation[2]) bleibt der Alkaligehalt dieser Verbindungen hinter dem von den Valenzregeln geforderten zurück. Hingegen ist die Zusammensetzung der alkalireichsten Legierungsphasen der Elemente fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen anscheinend völlig unregelmäßig; sie wird jedenfalls nicht allein von der Valenzelektronenzahl dieser Elemente bestimmt.

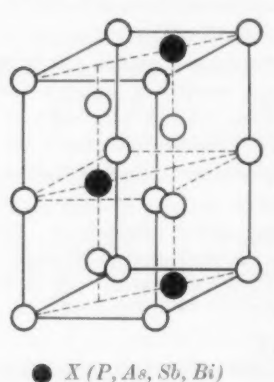


Fig. 1.
Gitter vom Na_3As-Typ.

In der vorliegenden Untersuchung wurden die Verbindungen Li_3Sb, Li_3As, Li_3P, Na_3Bi, Na_3Sb, Na_3As, Na_3P, K_3Bi, K_3Sb, K_3As dargestellt und strukturell aufgeklärt. Sie kristallisieren in einem bisher nur bei ihnen aufgefundenen Gittertyp („Na_3As-Typ").

Das Gitter dieses Na_3As-Typs wird durch eine Zelle hexagonaler Symmetrie beschrieben, die zwei Arsenatome und sechs Natriumatome in den folgenden Punktlagen der Raumgruppe D_{6h}^4 enthält:

2 Atome X (P, As, Sb, Bi) in (c)[3]): $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$;
2 Atome M (Li, Na, K) in (b): $0 0 \frac{1}{4}$, $0 0 \frac{3}{4}$;
4 Atome M (Li, Na, K) in (f): $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2}+z)$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}(\frac{1}{2}-z)$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{z}$.

In der Fig. 1 ist die Elementarzelle des Gitters mit einer Verschiebung gegen diese Beschreibung um $\frac{1}{4}$ längs der hexagonalen

[1]) Zintl, E. und Kaiser, H., Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 113. Zintl, E. und Brauer, G., Z. Elektrochem. **41** (1935) 297; vgl. besonders Tabelle 1 und 2. [2]) Zintl, E. und Harder, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 238. [3]) Bezeichnung der Punktlagen nach: Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin 1935.

Hauptachse dargestellt. Die Atome X bilden eine hexagonale Kugelpackung, die Atome M füllen größte Lücken darin aus.

Vom Lithiumantimonid konnte außer dieser hexagonalen Struktur (α-Li_3Sb) noch eine kubische Modifikation (β-Li_3Sb) erhalten werden, die denselben Gitterbau wie Li_3Bi[1]) hat.

In Tabelle 1 sind die Gitterdimensionen und die daraus berechneten Dichten der Verbindungen vom Li_3Bi- und Na_3As-Typ zusammengestellt. Für Na_3As bestimmten wir den Parameter der vierzähligen Punktlage zu $z = 0{\cdot}583 = \frac{7}{12}$ (vgl. die Strukturdiskussion weiter unten); mit diesem Wert ergibt sich gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten für alle hier angeführten Na_3As-Strukturen.

Tabelle 1. Gitterdimensionen.

Gittertyp	M_3X	a (Å)	c (Å)	c/a	D röntg.
Li_3Bi (kubisch)	Li_3Bi	6·708	—	—	5·03
	β-Li_3Sb	5·559	—	—	3·29
Na_3As (hexagonal)	α-Li_3Sb	4·701	8·309	1·768	2·96
	Li_3As	4·387	7·810	1·780	2·42
	Li_3P	4·264	7·579	1·777	1·43
	Na_3Bi	5·448	9·655	1·772	3·70
	Na_3Sb	5·355	9·496	1·773	2·67
	Na_3As	5·088	8·982	1·765	2·36
	Na_3P	4·980	8·797	1·767	1·74
	K_3Bi	6·178	10·933	1·770	2·98
	K_3Sb	6·025	10·693	1·775	2·35
	K_3As	5·782	10·222	1·768	2·14

In Gittern dieses Typs von Verbindungen M_3X ist der kleinste Abstand zwischen Atomen der Sorte X gleich der Gitterkonstanten a; zwischen den Alkaliatomen beträgt die kleinste Entfernung $M - M = c(u - \frac{1}{4})$. Die Nachbarschaft ungleichnamiger Atome im Na_3As-Gitter ist wesentlich charakterisiert durch drei voneinander nicht allzusehr verschiedene Entfernungen $M - X$ vom Betrage $d_1 = a/\sqrt{3}$, $d_2 = c(u - \frac{1}{4})$ und $d_3 = \sqrt{a^2/3 + c^2(\frac{3}{4} - u)^2}$. In Tabelle 2 sind die Zahlenwerte dieser Abstände zusammengestellt.

[1]) Zintl, E. und Brauer, G., Z. Elektrochem. **41** (1935) 297.

Tabelle 2. Teilchenabstände (Å) in Na_3As-Strukturen.

M_3X	Abstand $M-X$			Kleinster Abstand	
	d_1	d_2	d_3	$M-M$	$X-X$
α-Li_3Sb	2·71	2·77	3·04	2·77	4·70
Li_3As	2·53	2·60	2·84	2·60	4·39
Li_3P	2·46	2·53	2·77	2·53	4·26
Na_3Bi	3·15	3·22	3·53	3·22	5·45
Na_3Sb	3·09	3·17	3·48	3·17	5·36
Na_3As	2·94	2·99	3·30	2·99	5·09
Na_3P	2·88	2·93	3·24	2·93	4·98
K_3Bi	3·57	3·64	3·97	3·64	6·18
K_3Sb	3·48	3·57	3·88	3·57	6·03
K_3As	3·34	3·41	3·74	3·41	5·78

Die Koordinationsverhältnisse sind für die Alkaliatome der Punktlagen (*b*) und (*f*) verschieden.

Jedes Atom der Lage (*b*) ist von drei X-Atomen im Abstande d_1 umgeben. Jedes Atom der Lage (*f*) grenzt an vier X-Atome, von denen sich eines in der Entfernung d_2 befindet und drei in der Entfernung d_3 sitzen. Die Abstände d_2 und d_3 sind nicht sehr verschieden, und die X-Atome bilden daher ein schwach verzerrtes Tetraeder um das M-Atom der Lage (*f*).

Andererseits besteht die unmittelbare Nachbarschaft eines X-Atomes aus elf Alkaliatomen M. Von diesen befinden sich drei im Abstand d_1, zwei im Abstand d_2 und weitere sechs im Abstand d_3.

Die Koordinationsverhältnisse einer solchen Verbindung M_3X sind also in den üblichen Symbolen durch die Angabe gekennzeichnet, daß der Elementarkörper $2\,M^{[3]}$, $4\,M^{[1+3=4]}$, $2\,X^{[3+2+6=11]}$ enthält.

Es liegt nahe, die vorliegende Reihe von Na_3As-Strukturen auf Additivität der Abstände ungleichnamiger Teilchen zu prüfen. Wir wählen dazu Werte, die durch Mittelung aus den drei Abstandsgrößen d_1, d_2 und d_3 unter Berücksichtigung ihrer Häufigkeit in folgender Weise erhalten werden: $d = \frac{1}{11}(3d_1 + 2d_2 + 6d_3)$. Sollen ferner die kubischen Strukturen β-Li_3Sb und Li_3Bi in diesen Vergleich einbezogen werden, so ist bei diesen der Abstand $(a/4)\sqrt{3}$ heranzuziehen. Er wurde schon früher beim Li_3Bi zu 2·90 Å angegeben und errechnet sich für β-Li_3Sb zu 2·86 Å; der mittlere kleinste Abstand d im hexagonalen α-Li_3Sb beträgt 2·90 Å. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ist die Additivität hier ebenso gut erfüllt wie bei den Ionenabständen in Alkalihalogeniden.

Tabelle 3. Additivität der mittleren Teilchenabstände in Na_3As- und Li_3Bi-Strukturen.

	P	Δ	As	Δ	Sb	Δ	Bi
Li	2·64	0·07	2·71	0·19 0·15	2·90 2·86	0·00 0·04	2·90
Δ	0·45		0·44		0·42 0·46		0·47
Na	3·09	0·06	3·15	0·17	3·32	0·05	3·37
Δ			0·42		0·39		0·43
K			3·57	0·14	3·71	0·09	3·80

Untersuchungen, die im einzelnen weiter unten noch erörtert werden, lassen darauf schließen, daß alle hier angeführten Verbindungen valenzmäßige Zusammensetzung haben. Es kommt hinzu, daß sich darunter solche befinden (z. B. das rot durchscheinende Li_3P), die keinesfalls als metallisch angesprochen werden können. Aus diesen Gründen erscheint es uns zweckmäßig, sie als Verbindungen mit M^+-Ionen und X^{3-}-Ionen zu idealisieren. Nimmt man dementsprechend eine Aufteilung der mittleren Abstände d in der Weise vor, daß man die Radien für das betreffende Alkaliion M^+ in der von V. M. Goldschmidt angegebenen Größe abzieht, wie dies in Tabelle 4 geschehen ist, so werden die Wirkungsradien der Anionen X^{3-} erhalten.

Tabelle 4. Ionenradien (Å) in M_3X-Strukturen.

M_3X	Mittlerer Abstand $M-X$	Radius des Kations R_{M^+} nach Goldschmidt	Radius des Anions $R_{X^{3-}}$	$R_{M^+}/R_{X^{3-}}$
Li_3N	2·07	0·78	1·29	0·60
Li_3P	2·64	0·78	1·86	0·42
Na_3P	3·09	0·98	2·11	0·46
Li_3As	2·71	0·78	1·93	0·40
Na_3As	3·15	0·98	2·17	0·45
K_3As	3·57	1·33	2·24	0·59
α-Li_3Sb (hex.)	2·90	0·78	2·12	0·37
β-Li_3Sb (kub.)	2·86	0·78	2·08	0·38
Na_3Sb	3·32	0·98	2·34	0·42
K_3Sb	3·71	1·33	2·38	0·55
Li_3Bi	2·90	0·78	2·12	0·37
Na_3Bi	3·37	0·98	2·39	0·41
K_3Bi	3·80	1·33	2·47	0·54

Diese Radienwerte sind für ein bestimmtes Anion nicht unabhängig von der Natur des Kations. Angesichts der erheblichen Polarisierbarkeit eines dreifach negativen Phosphor-, Arsen-, Antimon- oder Wismutions entspricht der Gang innerhalb einer Reihe solcher Werte für $R_{X^{3-}}$ durchaus der Erwartung, daß mit zunehmender Größe des Alkaliions sich $R_{X^{3-}}$ einem oberen Grenzwert nähert, entsprechend der zunehmend geringeren Beeinflussung des Anions X^{3-} [1]).

In der letzten Spalte der Tabelle 4 sind die Werte für den Quotienten $R_{M^+}/R_{X^{3-}}$ eingetragen, wobei auch die Verbindungen Li_3Bi und β-Li_3Sb sowie Li_3N[2]) berücksichtigt wurden. Obwohl große Deformation der Anionen im allgemeinen bedingt, daß der Stabilitätsbereich eines Gitters sich nicht allein aus den Radienquotienten ableiten läßt, steht der morphotrope Übergang von Li_3Bi- über Na_3As- zu Li_3N-Strukturen hier anscheinend im Einklang mit der zahlenmäßigen Änderung des Größenverhältnisses von Kation und Anion. Für die Na_3As-Struktur wird ein Quotient etwa zwischen 0·38 und 0·59 gefunden, während kubische Gitter vom Li_3Bi-Typ Quotienten unter etwa 0·38 haben und Li_3N einen solchen über 0·59 aufweist. Es soll jedoch dieser Beziehung, die einer weiteren Prüfung an Beispielen aus den Grenzgebieten der genannten morphotropen Reihe noch bedarf, kein allzu großes Gewicht beigemessen werden, zumal die der Rechnung zugrunde liegende Radienzerlegung nicht durchaus frei von Willkür vorgenommen werden kann.

Gelegentlich unserer Beschreibung der Gitterstruktur von Li_3Bi wurde bereits darauf hingewiesen, daß Li_3Bi und BiF_3 vielleicht[3]) antiisomorph sind. Dieses Verhältnis besteht jedoch offenbar zwischen

---

[1]) Vgl. etwa die Radienwerte für H^- aus den Gitterdimensionen der Alkalihydride: Zintl, E. und Harder, A., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 265. A. Iandelli und E. Botti, Atti Accad. Lincei (6) **24** (1936) 459, finden 1·77 Å für den Radius von P^{3-} in LaP. Dieser Wert ist kleiner als die von uns ermittelten Radienwerte, entsprechend einer besonders starken Polarisation des Phosphorions durch La^{3+}-Ion. [2]) Struktur und Abstandsverhältnisse bei Li_3N vgl.: Zintl, E. und Brauer, G., Z. Elektrochem. **41** (1935) 102. [3]) Wahrscheinlich bedarf der von O. Hassel und S. Nilssen (Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 172) für BiF_3 gemachte Strukturvorschlag noch einer Abänderung. Wir berechneten nämlich auf Grund des angegebenen Gitters die für BiF_3 zu erwartenden Reflexintensitäten und fanden sie teilweise in schlechter Übereinstimmung mit den von Hassel und Nilssen beobachteten Linienschwärzungen; z. B. ergeben sich Widersprüche mit den folgenden Beobachtungen: $111 < 220$; $200 < 311$; $400 < 440$; $422 > 531$; $333 + 511 > 531$; 400 nicht beobachtet.

dem Na_3As-Typ und einem Gitter, welches von OFTEDAL[1]) als „Idealstruktur des Tysonit" beschrieben worden ist. Die tatsächlich aufgefundene Konstitution der Lanthaniden-Trifluoride weicht von diesem Idealgitter etwas ab, so daß man Na_3As- und Tysonittyp nur als angenähert antiisomorph bezeichnen kann. Daß LaF_3 die höhersymmetrische Anordnung der „Idealstruktur", das Anti-Na_3As-Gitter, nicht zu erreichen vermag, hängt vermutlich damit zusammen, daß auch die für LaF_3 bis SmF_3 zu 1·09 bis 1·18 berechneten Radienquotienten $R_{F^-}/R_{M^{3+}}$ nicht in den Bereich 0·38 bis 0·59 fallen, der für Na_3As-Strukturen gefunden wurde.

Von A. UDGAARD ist im hiesigen Institut ermittelt worden, daß entsprechend der bekannten Mischkristallbildung zwischen CaF_2 und YF_3 im Yttrofluorit auch SrF_2 (Fluoritstruktur) LaF_3 (Tysonitstruktur) aufzunehmen vermag[2]), wobei der Ersatz zweiwertiger durch dreiwertige Kationen den Einbau zusätzlicher Fluorionen in das Fluoritgitter bedingt. Wir untersuchten daher, ob nicht auch Na_2Se (Antifluoritgitter) mit Na_3As (Antitysonitgitter) Mischkristalle bildet. In einem solchen Mischkristall mit Antifluoritstruktur wären vermutlich überzählige Natriumionen in die Gitterlücken eingebaut.

Bei einem orientierenden Versuche mischten wir 80 Molproz. Na_2Se und 20 Molproz. Na_3As durch Umsetzung berechneter Mengen von Selen, Arsen und Natrium in flüssigem Ammoniak und erhitzten das erhaltene dunkelfarbige Pulver bei 260° im Vakuum. DEBYE-Aufnahmen dieser Substanz zeigten neben den Linien eines geweiteten Na_2Se-Gitters keine dem Na_3As zugehörigen Reflexe.

Beschreibung der Versuche.

Die untersuchten Verbindungen wurden stets aus den reinen Elementen hergestellt. Lithium-[3]), Natrium- und Kaliummetall sowie Antimon und Wismut waren reinste Handelsware. Käufliches Arsen wurde durch Sublimieren im Stickstoffstrom gereinigt. Phosphor gelangte stets in der roten Form zur Anwendung und war aus frisch destilliertem, völlig trockenem gelben Phosphor durch längeres Erhitzen auf 275° hergestellt worden. Die Alkalimetalle wurden vor der

[1]) OFTEDAL, I., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 190. [2]) Mitteilung hierüber erfolgt demnächst; zum gleichen Ergebnis gelangten auch I. A. A. KETELAAR und P. I. H. WILLEMS (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 29). [3]) Für die Überlassung von 99%igem Lithium danken wir der Metallgesellschaft A.-G.

Verwendung unter Leichtbenzin von Oxydkrusten und im Hochvakuum vom Benzin befreit.

Zur Analyse wurden unter Luftabschluß in kleinen Glaskugeln eingeschmolzene Proben der Verbindungen gewogen und nach Zertrümmerung der Kugeln im Vakuum mit den Dämpfen konzentrierter Salpetersäure zersetzt. Diese Operation muß langsam und vorsichtig ausgeführt werden, da die meisten der untersuchten Substanzen äußerst empfindlich gegen Wasser und Oxydationsmittel sind und mit größeren Mengen von Wasser oder Säure explosionsartig heftig reagieren. Nach der beschriebenen Art ließen sich jedoch sogar Phosphide ohne Verlust durch Verflüchtigung von Phosphorwasserstoff in Lösung bringen.

Wismut wurde stets als $BiPO_4$, Arsen als Ag_3AsO_4, Phosphor als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt; die Alkalien gelangten als Sulfate zur Wägung. Zur Ermittlung eines Antimongehalts wurden besondere Proben in Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumbromatlösung titriert.

Die röntgenographische Untersuchung geschah zunächst durch DEBYE-Aufnahmen von fein gepulverten Substanzproben, die unter sorgfältigem Luftausschluß[1]) in MARKschen Glaskapillaren eingeschmolzen waren, später auch an isolierten Einkristallen durch Schichtlinien- und Goniometeraufnahmen.

Li_3Sb.

Li_3Sb ist bisher nur von P. LEBEAU[2]) dargestellt worden. Wir fügten seiner Vorschrift folgend zu der Suspension von feinst gepulvertem Antimon in wasserfreiem flüssigem Ammoniak portionsweise eine absolut ammoniakalische Lösung von Lithium[3]). Die Reaktion zu blaugrauem pulverförmigen Li_3Sb erfolgte beim Umschütteln rasch; ihre Beendigung wurde daran erkannt, daß die überstehende Flüssigkeit durch einen geringen Lithiumüberschuß blau gefärbt blieb. Wir ließen dann das Ammoniak absieden, entfernten die letzten Spuren davon durch Abpumpen und erhitzten das äußerst feine Pulver zwecks Kornvergröberung im Hochvakuum auf Temperaturen von 320° bis 650°. Die Röntgeninterferenzen der Präparate gewannen dadurch wesentlich an Schärfe; äußerlich wurde keine Veränderung an den dunklen, blaugrauen Pulvern erkennbar.

[1]) Bezüglich der hierbei angewendeten Methoden vgl. frühere Mitteilungen von E. ZINTL und Mitarbeitern. [2]) LEBEAU, P., C. R. Acad. Sci. Paris 134 (1902) 231, 284. [3]) Apparatur vgl.: ZINTL, E., HARDER, A. und DAUTH, B., Z. Elektrochem. 40 (1934) 588.

Tabelle 5. Pulverdiagramm von β-Li_3Sb. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Präparat bei 650° im Vakuum getempert. Stäbchendicke 0·4 mm.

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
11° 44′	1 1 1	0·0414	0·0413
13° 35′	2 0 0	0·0552	0·0550
19° 21′	2 2 0	0·1098	0·1101
22° 15′	— [1]	0·1434	
22° 56′	3 1 1	0·1518	0·1514
23° 57′	2 2 2	0·1648	0·1651
27° 59′	4 0 0	0·2202	0·2200
30° 47′	3 3 1	0·2619	0·2615
31° 39′	4 2 0	0·2753	0·2752
35° 3′	4 2 2	0·3298	0·3302
37° 36′	5 1 1	0·3723	0·3715
41° 33′	4 4 0	0·4399	0·4399
43° 57′	5 3 1	0·4817	0·4816
44° 45′	6 0 0 + 4 4 2	0·4956	0·4952
47° 54′	6 2 0	0·5505	0·5504
50° 18′	5 3 3	0·5920	0·5917
51° 9′	6 2 2	0·6065	0·6054
54° 18′	4 4 4	0·6595	0·6605
56° 53′	7 1 1 + 5 5 1 α_1	0·7015	0·7013
57° 2′	7 1 1 + 5 5 1 α_2	0·7039	0·7043
57° 44′	6 4 0 α_1	0·7150	0·7150
57° 53′	6 4 0 α_2	0·7174	0·7181
61° 18′	6 4 2 α_1	0·7694	0·7700
61° 36′	6 4 2 α_2	0·7738	0·7734
64° 20′	7 3 1 + 5 5 3 α_1	0·8124	0·8113
64° 32′	7 3 1 + 5 5 3 α_2	0·8151	0·8148

$K\alpha$: $\sin^2\vartheta = 0{\cdot}01376\ (h^2+k^2+l^2)$, $a = 6{\cdot}560$ Å.

$K\alpha_1$: $\sin^2\vartheta = 0{\cdot}01375\ (h^2+k^2+l^2)$, $a = 6{\cdot}554$ Å.

$K\alpha_2$: $\sin^2\vartheta = 0{\cdot}01381\ (h^2+k^2+l^2)$, $a = 6{\cdot}557$ Å.

$\boldsymbol{a = 6{\cdot}559}$ **Å.**

Röntgendichte $D = 3{\cdot}32$.

Die Auswertung der Pulveraufnahme eines bei 650° im Vakuum getemperten Präparates mit 12·8% (~ 72 Atomproz.) Lithium ist in Tabelle 5 wiedergegeben. Die Linien des Diagramms lassen sich mit Ausnahme von einem sehr schwachen Reflex kubisch indizieren. Wir berechneten als Gitterkonstante $a = 6{\cdot}559$ Å und stellten durch Vergleich der Pulverdiagramme von Li_3Sb und Li_3Bi fest, daß beide Filmmuster außerordentlich ähnlich sind und insbesondere die Intensitätsabstufung der Linien gleichartig ist. Eine bei 26° mit Xylol als Pyknometerflüssigkeit ausgeführte Dichtebestimmung ergab für das vorliegende bei 650° getemperte Lithiumantimonid den Wert $D = 3{\cdot}17$. Damit errechnet sich für die Zahl der Gruppen Li_3Sb

[1]) Sehr schwacher Reflex.

3·84 ∼ 4 im Elementarbereich. Daß dem hier untersuchten Li_3Sb die gleiche Struktur zuzuschreiben ist wie dem Li_3Bi[1]), zeigt sich besonders deutlich bei einer Gegenüberstellung der nach dieser Struktur zu erwartenden und der auf den Li_3Sb-Diagrammen beobachteten Linienschwärzungen (Tabelle 6 und Fig. 2). Die relativen Intensitäten der Reflexe sind nach:

$$J \sim |S|^2 \cdot H \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta}$$

berechnet, wobei H der Faktor für Flächenhäufigkeit ist. Die im Strukturfaktor S enthaltenen winkelabhängigen Streufaktoren für das Lithium- und Antimonatom erhielten wir durch Interpolieren der von PAULING und SHERMAN[2]) gegebenen Werte.

Tabelle 6. Vergleich berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von β-Li_3Sb.

hkl	I beob.	I ber.	hkl	I beob.	I ber.
1 1 1	12	310	4 4 0	7	18
2 0 0	11	156	5 3 1	10	43
2 2 0	13	164	6 0 0 + 4 4 2	8	26
3 1 1	13	143	6 2 0	8	27
2 2 2	8·5	42	5 3 3	7	19
4 0 0	8	29	6 2 2	7	19
3 3 1	10·5	60	4 4 4	5	9
4 2 0	10	56	7 1 1 + 5 5 1	8·5	38
4 2 2	10·5	58	6 4 0	7	20
5 1 1 + 3 3 3	10	43			

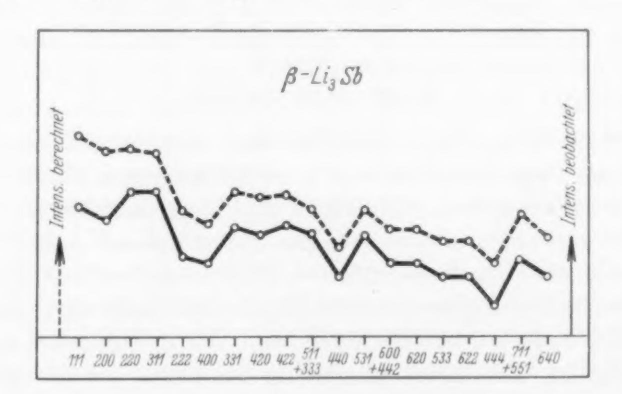


Fig. 2. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von β-Li_3Sb.

[1]) ZINTL, E. und BRAUER, G., Konstitution der Lithium-Wismutlegierungen, loc. cit. [2]) PAULING, L. und SHERMAN, J., Z. Kristallogr. 81 (1931) 1.

Bei der Darstellung von Li_3Sb aus dem Schmelzfluß besteht eine erhebliche Schwierigkeit darin, daß der Schmelzpunkt des Li_3Sb verhältnismäßig hoch, nach unseren Erfahrungen zwischen 1150° und 1300° liegt und außer Eisen kein Gefäßmaterial bekannt ist, das geschmolzenem Lithium bei diesen Temperaturen widersteht. Wir versuchten, berechnete Mengen an Lithium und Antimon in starkwandigen eisernen Tiegeln, die mit Argon[1]) gefüllt und völlig gasdicht verschlossen waren, bis über den Schmelzpunkt des Lithiumantimonids zu erhitzen, obwohl Eisen durch metallisches Antimon angegriffen wird. Tatsächlich wurden die Tiegel bei zahlreichen Versuchen zerstört, und es gelang nur in einem einzigen Falle, durch rasches Erhitzen und Abkühlen, wobei vorübergehend 1300° erreicht wurden, nach dieser Methode ein homogenes Präparat von Li_3Sb zu gewinnen, das mit Sicherheit geschmolzen gewesen war. Wir erhielten einen Regulus von blauschwarzer Farbe, großer Sprödigkeit und hoher Luftempfindlichkeit, dessen Analyse 14·7% (75 Atomproz.) Lithium und einen geringen Eisengehalt unter 0·5% auswies.

Die Pulveraufnahme (Tabelle 7) dieses Präparates enthielt vorwiegend die Interferenzen eines hexagonalen Gitters vom Na_3As-Typ; daneben waren noch sehr schwach die intensivsten Linien des kubischen Li_3Sb zu beobachten. Als Dimensionen der hexagonalen Zelle von α-Li_3Sb ergaben sich $a = 4·701$ Å und $c = 8·309$ Å. Wir ermittelten unter Xylol von 26° die Dichte 3·04 und berechneten damit $8·28 \sim 8$ für die Atomzahl im Elementarkörper. Umgekehrt ergab sich aus den röntgenographischen Daten ein Dichtewert von 2·96.

Man muß also dem Lithiumantimonid außer der kubischen β-Form mit Li_3Bi-Struktur noch eine hexagonale α-Modifikation mit Na_3As-Struktur zuschreiben, die sich den im folgenden beschriebenen Verbindungen gleichen Gittertyps anschließt. Um Aufschluß über die Temperaturgebiete zu erhalten, in denen α-Li_3Sb und β-Li_3Sb stabil sind, temperten wir Proben von beiden Präparaten. Die Proben befanden sich dabei in Eisenschiffchen, welche in einem evakuierten Hartglasrohr erhitzt wurden. Durch Pulveraufnahmen ließ sich feststellen, daß kubisches Lithiumantimonid nach dem Glühen bei Temperaturen bis 650° sich hinsichtlich seiner Struktur nicht verändert hatte, gleichgültig ob man die Proben abschreckte oder sehr langsam abkühlte. Höheres Erhitzen in der benutzten Versuchsanordnung

[1]) Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. danken wir für das zur Verfügung gestellte Argon.

Tabelle 7. Pulverdiagramm von α-Li_3Sb. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·5 mm.

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
10° 44′	1 0 0; 0 0 2	0·0347	0·0357; 0·0343
11° 32′	β-Li_3Sb 1 1 1	0·0400	(0·0410)
12° 8′	1 0 1	0·0442	0·0443
13° 26′	β-Li_3Sb 2 0 0	0·0540	(0·0547)
15° 17′	1 0 2	0·0695	0·0700
19° 6′	1 1 0	0·1071	0·1072
19° 38′	1 0 3	0·1129	0·1129
21° 41′	0 0 4	0·1365	0·1372
22° 6′	2 0 0; 1 1 2	0·1416	0·1429; 0·1415
22° 54′	2 0 1	0·1514	0·1515
23° 48′	β-Li_3Sb 2 2 2	0·1629	(0·1640)
24° 35′	1 0 4	0·1731	0·1730
24° 54′	2 0 2	0·1773	0·1771
27° 59′	2 0 3	0·2202	0·2201
29° 39′	1 1 4	0·2447	0·2444
29° 57′	2 1 0; 1 0 5	0·2492	0·2501; 0·2501
30° 38′	2 1 1	0·2596	0·2587
31° 24′	β-Li_3Sb 4 2 0	0·2715	(0·2734)
— [1]	2 0 4	—	0·2801
32° 15′	2 1 2	0·2848	0·2844
33° 41′	0 0 6	0·3076	0·3087
— [1]	3 0 0	—	0·3216
34° 57′	2 1 3	0·3282	0·3273
35° 51′	1 0 6	0·3430	0·3445
36° 41′	3 0 2; 2 0 5	0·3569	0·3559; 0·3573
37° 18′	β-Li_3Sb 5 1 1	0·3672	(0·3691)
38° 29′	2 1 4	0·3867	0·3873
40° 6′	1 1 6	0·4149	0·4159
41° 0′	2 2 0	0·4300	0·4288

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}03573\,(h^2+hk+k^2) + 0{\cdot}008576\,l^2.$$

$a = 4{\cdot}701$ Å. $c = 8{\cdot}309$ Å. $c/a = 1{\cdot}768$.

Röntgendichte $D = 2{\cdot}96$.

verbot der steigende Dampfdruck des Li_3Sb, der schon von etwa 500° an zur Bildung geringer Mengen eines dunkelfarbigen Sublimates führte.

Proben des hexagonalen α-Li_3Sb erwiesen sich nach einstündigem Glühen bei 650° und darauf folgendem sehr langsamen Abkühlen als völlig in die β-Form mit kubischem Gitter umgewandelt. Offenbar ist also bei Temperaturen bis mindestens 650° die kubische Modifikation beständig, während die hexagonale in einem höheren Temperaturgebiet stabil sein wird. Präparate, die beim raschen Abkühlen geschmolzenen Lithiumantimonids entstehen, zeigen auch bei Zimmertemperatur das hexagonale Gitter, das aber unter diesen Umständen

[1]) Nicht vermeßbar, bildet breites Band mit dem folgenden Reflex.

metastabil ist. Hiermit steht im Einklang, daß auf den Diagrammen dieser Präparate auch einige schwache Reflexe des kubischen Gitters auftreten. Sie sind Anzeichen dafür, daß beim Abkühlen die Umwandlung in die stabile, kubische Modifikation nicht vollständig unterdrückt wurde.

Li_3As und Li_3P.

Eine Verbindung der Zusammensetzung Li_3As wurde in unreinem Zustande von LEBEAU[1]) nach drei verschiedenen Verfahren erhalten. Wir benutzten die zuvor für die Darstellung von Li_3Sb beschriebene Methode der Umsetzung zwischen den Komponenten in flüssigem Ammoniak und erhielten ein braunes Pulver von feiner Verteilung und hoher Luftempfindlichkeit. Unter Argon oder Stickstoff hoher Reinheit konnte dieses oberflächenreiche Präparat unverändert aufbewahrt werden; mit sorgfältig von Sauerstoff und Wasserdampf befreitem Kohlendioxyd fand heftige Reaktion unter Erglühen statt.

Das Präparat enthielt 19·9% (72·9 Atomproz.) Lithium. Es mußte einige Stunden bei 350° im Vakuum erhitzt werden, um scharfe Röntgeninterferenzen zu geben. Die Auswertung einer Pulveraufnahme gibt Tabelle 8 wieder. Li_3As besitzt hiernach ein Gitter vom Na_3As-Typ mit $a = 4·387$ Å und $c = 7·810$ Å. Daraus berechnet sich die Dichte 2·42.

Der Versuch, eine Verbindung Li_3P auf dem gleichen Wege wie Li_3As zu erhalten, schlug fehl: die Vereinigung von rotem Phosphor und Lithium in flüssigem Ammoniak verlief ganz unvollständig.

Dagegen gelang die Darstellung von Li_3P und Li_3As noch auf eine andere Art. Schon LEBEAU hatte Lithium und Arsen zusammengeschmolzen, jedoch die erhaltenen Produkte stark durch Bestandteile verunreinigt gefunden, die den von ihm beim Schmelzen verwendeten Gefäßmaterialien, Glas oder Eisen, entstammten. Wir benutzten zur thermischen Vereinigung von Lithium und Arsen oder Phosphor die früher[2]) beschriebenen, mit Lithiumfluorid ausgekleideten Tiegel aus Zirkonoxyd und schlossen sie während des Schmelzvorganges gasdicht in Eisentiegel ein, um Verluste durch Verdampfen der Reaktionsteilnehmer zu verhindern. Die so erhaltenen Präparate zeichneten sich durch hohen Reinheitsgrad aus; sie wurden

[1]) LEBEAU, P., C. R. Acad. Sci. Paris **129** (1899) 49. [2]) ZINTL, E. und WOLTERSDORF, G., Z. Elektrochem. **41** (1935) 876.

Tabelle 8. Pulverdiagramm von Li_3As. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·6 mm.

ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
11° 38′	1 0 0; 0 0 2	0·0407	0·0410; 0·0388
13° 2′	1 0 1	0·0509	0·0507
16° 26′	1 0 2	0·0800	0·0799
20° 33′	1 1 0	0·1232	0·1231
21° 0′	1 0 3	0·1284	0·1284
23° 9′	0 0 4	0·1546	0·1553
23° 44′	1 1 2; 2 0 0	0·1620	0·1619; 0·1641
24° 38′	2 0 1	0·1737	0·1739
26° 20′	1 0 4	0·1968	0·1964
26° 44′	2 0 2	0·2024	0·2029
30° 8′	2 0 3	0·2520	0·2515
31° 51′	1 1 4	0·2785	0·2784
32° 14′	1 0 5; 2 1 0	0·2845	0·2837; 0·2871
33° 2′	2 1 1	0·2972	0·2969
34° 45′	2 1 2	0·3249	0·3260
36° 12′	0 0 6	0·3488	0·3495
37° 45′	2 1 3	0·3740	0·3745
38° 38′	1 0 6	0·3898	0·3905
39° 41′	2 0 5; 3 0 2	0·4077	0·4068; 0·4080
41° 39′	2 1 4	0·4417	0·4425
43° 26′	1 1 6	0·4727	0·4726
44° 30′	2 2 0	0·4913	0·4922

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}04102\,(h^2+hk+k^2)+0{\cdot}009708\,l^2.$$

$a = 4{\cdot}387$ Å. $c = 7{\cdot}810$ Å. $c/a = 1{\cdot}780$.

Röntgendichte $D = 2{\cdot}42$.

bei sorgfältigem Luftausschluß aus den geöffneten Tiegeln in Glasgefäße mit Schliff übergeführt und unter Argon aufbewahrt.

Ein kompaktes, braunschwarzes Präparat von Li_3As erhielten wir nach dieser Methode bei 800°. Die Pulveraufnahmen davon waren identisch mit den früher erhaltenen.

Das Reaktionsprodukt von Phosphor mit einem Lithiumüberschuß, das wir auf 680° erhitzt hatten, bildete eine rotbraune Masse. Bei 20facher Vergrößerung waren unter dem Mikroskop Partien mit grauer Farbe und muscheligem Bruch und daneben kleinere Anhäufungen durchscheinender roter Kristalle erkennbar. Nur von dem grauen Anteil des Präparates konnte eine zur Analyse ausreichende Menge isoliert werden. Sie enthielt 51·1% (18·9 Atomproz.) Phosphor gegen 61·0% für Li_3P (bei der Darstellung war ein beträchtlicher Lithiumüberschuß verwendet worden).

Pulveraufnahmen zeigten für alle Proben stets das gleiche Linienmuster, das einem Gitter vom Typ des Na_3As zugehört (Tabelle 9).

Tabelle 9. Pulverdiagramm von Li_3P. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·6 mm.

ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
12° 5′	1 0 0; 0 0 2	0·0438	0·0434; 0·0413
13° 27′	1 0 1	0·0541	0·0537
16° 54′	1 0 2	0·0845	0·0847
21° 9′	1 1 0	0·1302	0·1303
21° 41′	1 0 3	0·1365	0·1363
23° 44′	0 0 4	0·1620	0·1651
24° 29′	1 1 2; 2 0 0	0·1718	0·1715; 0·1737
25° 27′	2 0 1	0·1847	0·1840
27° 2′	1 0 4	0·2066	0·2085
27° 48′	2 0 2	0·2175	0·2150
31° 6′	2 0 3	0·2668	0·2666
32° 50′	1 1 4	0·2940	0·2954
33° 14′	1 0 5; 2 1 0	0·3004	0·3014; 0·3039
34° 9′	2 1 1	0·3151	0·3143
35° 33′	2 0 4	0·3380	0·3388
35° 56′	2 1 2	0·3444	0·3452
37° 27′	0 0 6	0·3697	0·3715
38° 45′	3 0 0	0·3918	0·3908
39° 6′	2 1 3	0·3978	0·3968
39° 56′	1 0 6	0·4120	0·4149
41° 6′	2 0 5; 3 0 2	0·4321	0·4317; 0·4321
43° 6′	2 1 4	0·4669	0·4691
45° 2′	1 1 6	0·5006	0·5018
46° 15′	2 2 0	0·5218	0·5210

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}04342\ (h^2+hk+k^2)+0{\cdot}01032\ l^2$.
$a = 4{\cdot}264$ Å. $c = 7{\cdot}579$ Å. $c/a = 1{\cdot}777$.
Röntgendichte $D = 1{\cdot}43$.

Na_3Bi, Na_3Sb, K_3Bi, K_3Sb.

Diese vier Verbindungen sind durch präparative[1]) und thermoanalytische Untersuchungen als alkalireichste Phasen in den betreffenden binären Systemen nachgewiesen worden; sie zeichnen sich durch besonders ausgeprägte Maxima der Liquiduskurven aus. Die Temperaturen, bei denen diese Stoffe unzersetzt in die Schmelze übergehen, betragen für Na_3Bi[2]) 775°, für Na_3Sb[3]) 856°, für K_3Bi[4]) 671° und für K_3Sb[5]) 812°. Von der Verbindung K_3Bi sind zwei Modi-

[1]) Joannis, A., C. R. Acad. Sci. Paris **114** (1892) 587. Lebeau, P., C. R. Acad. Sci. Paris **130** (1900) 502. [2]) Mathewson, C. H., Z. anorg. allg. Chem. **50** (1906) 187. [3]) Mathewson, C. H., Z. anorg. allg. Chem. **50** (1906) 192. [4]) Smith, D. P., Z. anorg. allg. Chem. **56** (1908) 125. Vournasos, A. G., C.R. Acad. Sci. Paris **152** (1911) 714. [5]) Parravano, N., Gazz. chim. Ital. **45** (1915) 485.

fikationen aufgefunden worden. α-K_3Bi ist bei tiefen Temperaturen bis 280° beständig; β-K_3Bi existiert nur zwischen 280° und dem Schmelzpunkt.

Bei den Verbindungen Na_3Bi, Na_3Sb und dem weiter unten beschriebenen Na_3As liegt Beweismaterial für eine den Formeln entsprechende Zusammensetzung außer in den thermoanalytischen Ergebnissen noch in Untersuchungen von WEIBKE[1]) sowie von ZINTL, GOUBEAU und DULLENKOPF[2]) vor. Von den letztgenannten Autoren wurde beobachtet, daß sich bei potentiometrischen Titrationen absolut ammoniakalischer Lösungen von Wismut-, Antimon- und Arsensalzen mit ebensolchen Lösungen von Natriummetall die vollendete Bildung der Verbindungen Na_3X durch große Potentialsprünge verrät. Auf der Unlöslichkeit dieser Verbindungen in Ammoniak beruht die von LEBEAU angegebene Darstellungsmethode, mit deren Hilfe WEIBKE die formelgemäße Zusammensetzung von Na_3Bi, Na_3Sb und Na_3As ebenfalls sicherstellen konnte.

Wir erschmolzen die Verbindungen Na_3Bi, Na_3Sb, K_3Bi und K_3Sb aus den berechneten Mengen der Komponenten in schmalen hohen Eisentiegeln bei Temperaturen, die 50° bis 100° über den Schmelzpunkten lagen. Die Tiegel waren mit Argon gefüllt und durch Verschweißen mit eisernen Stopfen dicht verschlossen. Wir kühlten nach dem Schmelzvorgang stets sehr langsam ab, im Falle des K_3Bi innerhalb eines Zeitraumes von 24 Stunden, um die erwähnte Phasenumwandlung bei 280° möglichst vollständig verlaufen zu lassen. Nach dem Erkalten wurden die Tiegel unter einem Schutzgas aufgemeißelt, um jede Berührung der empfindlichen Substanzen mit Luft zu vermeiden. An solchen gut geschützten Präparaten beobachteten wir als Farbe der beiden Natriumverbindungen ein bläuliches oder violettes Grau mit schwachem Metallglanz. K_3Bi und K_3Sb zeigten grüngelben Glanz, ähnlich wie er an Kristallen von Fuchsin auftritt. Alle vier Verbindungen waren sehr spröde und durch Zerstoßen leicht zu pulvern; Analysen ergaben 25·6% (75·8 Atomproz.) Natrium für Na_3Bi, 37·0% (75·5 Atomproz.) Natrium für Na_3Sb, 34·75% (74·0 Atomproz.) Kalium für K_3Bi und 49·6% (75·4 Atomproz.) Kalium für K_3Sb. Die DEBYE-Aufnahmen (Tabellen 10 bis 13) erweisen, daß in allen Fällen die Struktur des Na_3As vorliegt.

[1]) WEIBKE, F., Diplomarbeit. Hannover 1928. [2]) ZINTL, E., GOUBEAU, J. und DULLENKOPF, W., Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 1.

Tabelle 10. Pulverdiagramm von Na_3Bi. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·7 mm.

ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
9° 11′	0 0 2	0·0255	0·0254
9° 24′	1 0 0	0·0267	0·0266
10° 29′	1 0 1	0·0331	0·0330
13° 12′	1 0 2	0·0521	0·0520
16° 24′	1 1 0	0·0797	0·0798
16° 51′	1 0 3	0·0840	0·0838
18° 29′	0 0 4	0·1005	0·1016
18° 54′	1 1 2; 2 0 0	0·1049	0·1052; 0·1064
19° 38′	2 0 1	0·1129	0·1128
23° 51′	2 0 3	0·1635	0·1636
25° 11′	1 1 4	0·1811	0·1814
25° 30′	1 0 5; 2 1 0	0·1853	0·1854; 0·1862
26° 3′	2 1 1	0·1929	0·1926
27° 20′	2 1 2	0·2108	0·2116
28° 35′	0 0 6	0·2289	0·2288
29° 18′	3 0 0	0·2395	0·2394
29° 35′	2 1 3	0·2437	0·2434
30° 21′	1 0 6	0·2553	0·2553
31° 0′	3 0 2; 2 0 5	0·2653	0·2648; 0·2652
32° 27′	2 1 4	0·2879	0·2878
33° 44′	1 1 6	0·3084	0·3085
34° 24′	2 2 0	0·3192	0·3192

$\sin^2\vartheta = 0·02660\,(h^2+hk+k^2) + 0·006352\,l^2$. $a = 5·448$ Å. $c = 9·655$ Å. $c/a = 1·772$.
Röntgendichte $D = 3·70$.

Tabelle 11. Pulverdiagramm von Na_3Sb. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurch-durchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·5 mm.

ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
9° 21′	0 0 2	0·0264	0·0263
9° 36′	1 0 0	0·0276	0·0275
10° 41′	1 0 1	0·0344	0·0341
13° 24′	1 0 2	0·0538	0·0538
16° 47′	1 1 0	0·0834	0·0826
17° 9′	1 0 3	0·0870	0·0866
18° 54′	0 0 4	0·1049	0·1051
19° 18′	1 1 2; 2 0 0	0·1092	0·1089; 0·1102
20° 0′	2 0 1	0·1170	0·1167
24° 20′	2 0 3	0·1698	0·1692
25° 42′	1 1 4	0·1881	0·1877
26° 0′	1 0 5; 2 1 0	0·1922	0·1917; 0·1928
26° 33′	2 1 1	0·1998	0·1994
29° 6′	0 0 6	0·2365	0·2364
29° 50′	3 0 0	0·2475	0·2477
30° 6′	2 1 3	0·2515	0·2519
30° 54′	1 0 6	0·2637	0·2639
31° 33′	2 0 5; 3 0 2	0·2738	0·2749; 0·2751
33° 3′	2 1 4	0·2974	0·2978
34° 20′	1 1 6	0·3181	0·3190
35° 2′	2 2 0	0·3295	0·3305

$\sin^2\vartheta = 0·02754\,(h^2+hk+k^2) + 0·006566\,l^2$. $a = 5·355$ Å. $c = 9·496$ Å. $c/a = 1·773$.
Röntgendichte $D = 2·67$.

Tabelle 12. Pulverdiagramm von K_3Bi. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·5 mm.

ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
8° 14′	1 0 0; 0 0 2	0·0205	0·0207; 0·0198
9° 14′	1 0 1	0·0257	0·0256
14° 26′	1 1 0	0·0621	0·0620
14° 47′	1 0 3	0·0651	0·0653
16° 17′	0 0 4	0·0786	0·0793
16° 36′	1 1 2; 2 0 0	0·0816	0·0819; 0·0827
17° 15′	2 0 1	0·0879	0·0877
20° 53′	2 0 3	0·1270	0·1273
22° 3′	1 1 4	0·1409	0·1413
22° 20′	1 0 5; 2 1 0	0·1444	0·1445; 0·1448
22° 48′	2 1 1	0·1502	0·1497
24° 54′	0 0 6	0·1773	0·1783
25° 32′	3 0 0	0·1858	0·1861
25° 50′	2 1 3	0·1899	0·1893
26° 27′	1 0 6	0·1984	0·1990
27° 0′	3 0 2; 2 0 5	0·2061	0·2059; 0·2066
29° 20′	1 1 6	0·2400	0·2404
29° 53′	2 2 0	0·2482	0·2482

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}02068\,(h^2+hk+k^2) + 0{\cdot}004954\,l^2$.

$a = 6{\cdot}178$ Å. $c = 10{\cdot}933$ Å. $c/a = 1{\cdot}770$.

Röntgendichte $D = 2{\cdot}98$.

Tabelle 13. Pulverdiagramm von K_3Sb. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·6 mm.

ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
8° 20′	0 0 2; 1 0 0	0·0210	0·0207; 0·0217
9° 27′	1 0 1	0·0270	0·0269
14° 50′	1 1 0	0·0655	0·0653
15° 11′	1 0 3	0·0686	0·0683
17° 3′	1 1 2; 2 0 0	0·0860	0·0860; 0·0870
17° 42′	2 0 1	0·0924	0·0922
21° 27′	2 0 3	0·1337	0·1336
22° 38′	1 1 4	0·1481	0·1481
22° 53′	1 0 5; 2 1 0	0·1512	0·1512; 0·1523
23° 20′	2 1 1	0·1569	0·1574
— [1]	0 0 6	—	0·1863
26° 14′	3 0 0	0·1954	0·1958
26° 30′	2 1 3	0·1991	0·1988
— [1]	1 0 6	—	0·2081
27° 44′	3 0 2; 2 0 5	0·2166	0·2165; 0·2164
30° 5′	1 1 6	0·2513	0·2516
30° 39′	2 2 0	0·2599	0·2610

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}02175\,(h^2+hk+k^2) + 0{\cdot}005176\,l^2$.

$a = 6{\cdot}025$ Å. $c = 10{\cdot}696$ Å. $c/a = 1{\cdot}775$.

Röntgendichte $D = 2{\cdot}35$.

[1]) Sehr schwach, nicht vermeßbar.

Dichtebestimmungen sind an Na_3Bi und Na_3Sb von WEIBKE[1]) ausgeführt worden und ergaben für Na_3Bi 3·479, für Na_3Sb 2·604. Aus den Gitterdimensionen ergeben sich die Werte 3·70 und 2·67. Die Unterschiede rühren vermutlich von der pulverförmigen Beschaffenheit der von WEIBKE untersuchten Präparate her.

Na_3As.

Die Verbindung Na_3As ist schon früher von HUGOT[2]) dargestellt worden, der Natrium und Arsen in flüssigem Ammoniak aufeinander einwirken ließ. Untersuchungen von WEIBKE sowie von ZINTL, GOUBEAU und DULLENKOPF über den gleichen Gegenstand wurden bereits im vorigen Abschnitt erwähnt. Wir benutzten ein von den bisher angewendeten abweichendes Verfahren, indem wir Natriumdampf über erhitztes Arsen leiteten. In einem evakuierten Hartglasrohr befanden sich ein eisernes Schiffchen, das mit Natrium, und ein Sinterkorundschiffchen, welches mit Arsenpulver beschickt war. Durch kleine bewegliche elektrische Röhrenöfen konnte das Natrium bei 350° bis 450° verflüchtigt, und sein Dampf so geleitet werden,

Tabelle 14. Pulverdiagramm von Na_3As. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendurchmesser 0·4 mm.

ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
9° 51′	0 0 2	0·0293	0·0294
10° 2′	1 0 0	0·0304	0·0305
11° 14′	1 0 1	0·0380	0·0378
17° 36′	1 1 0	0·0914	0·0915
18° 2′	1 0 3	0·0958	0·0966
19° 57′	0 0 4	0·1164	0·1174
20° 21′	1 1 2; 2 0 0	0·1209	0·1209; 0·1220
21° 8′	2 0 1	0·1300	0·1293
25° 42′	2 0 3	0·1881	0·1881
27° 11′	1 1 4	0·2087	0·2089
27° 30′	1 0 5; 2 1 0	0·2132	0·2130; 0·2135
28° 2′	2 1 1	0·2209	0·2208
30° 51′	0 0 6	0·2630	0·2642
31° 35′	3 0 0	0·2743	0·2745
31° 57′	2 1 3	0·2800	0·2796
32° 48′	1 0 6	0·2935	0·2947
33° 27′	3 0 2; 2 0 5	0·3038	0·3039; 0·3045
36° 41′	1 1 6	0·3569	0·3557
37° 18′	2 2 0	0·3672	0·3660

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}03050\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}007340\,l^2.$$

$$a = 5{\cdot}088\ \text{Å}.\quad c = 8{\cdot}982\ \text{Å}.\quad c/a = 1{\cdot}765.$$

[1]) WEIBKE, F., Diplomarbeit. Hannover 1928. [2]) HUGOT, C., C. R. Acad. Sci. Paris **127** (1898) 553; **129** (1899) 604.

daß er das auf 180° bis 200° erwärmte Arsen völlig in Na_3As verwandelte. Der Überschuß von Natrium wurde schließlich aus der gesamten Anordnung durch Erhitzen auf 450° vertrieben. Wir erhielten ein braunviolettes Pulver mit 48·11% (75·1 Atomproz.) Natrium. Die Intensitätsverhältnisse der Reflexe auf Pulverdiagrammen dieses Präparates dienten als Grundlage für die Ermittlung der Struktur des Na_3As-Gittertyps. (Über Einzelheiten der Strukturdiskussion berichten wir weiter unten.) Die Auswertung einer Pulveraufnahme hinsichtlich der Gitterdimensionen ist in Tabelle 14 wiedergegeben. Mit der berechneten Dichte 2·36 stimmt der von Weibke[1]) experimentell ermittelte Wert 2·328 hinreichend überein.

Na_3P, K_3As.

K_3As ist von Hugot[2]) durch Umsetzung von Arsen mit ammoniakalischer Natriumlösung erhalten und durch Analysen identifiziert worden. Dagegen war die Existenz von Verbindungen der Zusammensetzung Na_3P und K_3P zumindest zweifelhaft, da bisher fast ausschließlich alkaliärmere Natrium- und Kaliumphosphide untersucht worden sind[3]). Nur Joannis[4]) erwähnt Na_3P und K_3P. Er schließt auf ihre Entstehung beim Erhitzen der von ihm dargestellten und wohl charakterisierten Verbindungen NaH_2P und KH_2P lediglich aus der dabei auftretenden PH_3-Abgabe, ohne eine nähere Beschreibung oder Analysendaten der Endprodukte dieser Reaktion mitzuteilen.

Eine Synthese in flüssigem Ammoniak war bei Lithiumphosphid nicht geglückt; für die Gewinnung von Na_3P und K_3P erschien daher dies Verfahren ebenso wenig erfolgversprechend. Darstellungsversuche nach der für Na_3As beschriebenen Methode mißlangen bei den Verbindungen K_3As, Na_3P und K_3P. Wir erhielten trotz langdauernder Einwirkung eines großen Überschusses an Alkalimetalldampf auf erhitztes Arsen oder erhitzten roten Phosphor stets Präparate, die weniger Alkali enthielten, als der Berechnung entsprach. Pulveraufnahmen solcher Präparate zeigten zahlreiche unscharfe Linien, die sich einem Gitter vom Na_3As-Typ nicht zuordnen ließen.

Am aussichtsreichsten erschien hiernach eine Darstellung durch Zusammenschmelzen der Komponenten in berechneten Mengen. Dabei bereitete zunächst das Tiegelmaterial Schwierigkeiten, die sich

[1]) Weibke, F., Diplomarbeit. Hannover 1928. [2]) Hugot, C., C. R. Acad. Sci. Paris **129** (1899) 603. [3]) Vgl. z. B.: Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie. [4]) Joannis, A., C. R. Acad. Sci. Paris **119** (1894) 559. Ann. Chim. Physique (8) **7** (1906) 105.

aber schließlich dadurch überwinden ließen, daß TAMMANN-Tiegel aus Sinterkorund in passende gasdicht verschlossene Eisentiegel eingesetzt wurden. Im Korundtiegel befanden sich die zur Reaktion gelangenden Elemente unter einer Schutzatmosphäre von Argon.

Bei 800° wurde so ein homogenes Präparat von K_3As erhalten, das 62·2% (75·9 Atomproz.) Kalium enthielt. Es war wie K_3Bi und K_3Sb sehr spröde und hatte grünlichen Metallglanz. Das Pulverdiagramm (Tabelle 15) erweist, daß die Konstitution des K_3As ebenfalls der des Na_3As entspricht.

Tabelle 15. Pulverdiagramm von K_3As. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·4 mm.

ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
8° 36′	0 0 2	0·0224	0·0227
8° 50′	1 0 0	0·0236	0·0236
9° 51′	1 0 1	0·0293	0·0293
12° 24′	1 0 2	0·0461	0·0463
15° 27′	1 1 0	0·0710	0·0709
15° 54′	1 0 3	0·0751	0·0746
17° 35′	0 0 4	0·0913	0·0907
17° 50′	1 1 2; 2 0 0	0·0938	0·0935; 0·0945
18° 24′	2 0 1	0·0996	0·1001
20° 2′	2 0 2	0·1174	0·1171
22° 26′	2 0 3	0·1456	0·1455
23° 42′	1 1 4	0·1616	0·1615
23° 53′	1 0 5; 2 1 0	0·1639	0·1653; 0·1653
24° 29′	2 1 1	0·1718	0·1710
26° 51′	0 0 6	0·2040	0·2040
27° 27′	3 0 0	0·2125	0·2126
27° 48′	2 1 3	0·2175	0·2163
28° 26′	1 0 6	0·2267	0·2276
29° 2′	3 0 2; 2 0 5	0·2355	0·2352; 0·2362
31° 38′	1 1 6	0·2751	0·2749
32° 11′	2 2 0	0·2837	0·2834

$\sin^2\vartheta = 0·02362\,(h^2 + hk + k^2) + 0·005667\,l^2$.

$a = 5·782$ Å. $c = 10·222$ Å. $c/a = 1·768$ Å.

Röntgendichte $D = 2·14$.

Eine Verbindung der Zusammensetzung K_3P konnte nicht erhalten werden. Nach dem Schmelzen bei 650° fanden wir in dem erkalteten Tiegel zwei Schichten vor, deren obere aus blankem unveränderten Kaliummetall und deren untere aus einem schwarzen phosphorreichen Kaliumphosphid bestand. Vermutlich ist K_3P instabil und geht unter Abscheidung von elementarem Kalium in eine phosphorreichere Verbindung über.

Aus Natrium und Phosphor im berechneten Mengenverhältnis entstand unter den gleichen Versuchsbedingungen ein homogenes

Produkt, das im Aussehen und Verhalten dem bereits beschriebenen Na_3Bi sehr ähnlich war. Pulveraufnahmen dieser außerordentlich luftempfindlichen Substanz zeigten die Linien eines Na_3As-Gitters. Daneben traten jedoch stets mehrere schwache, nicht zugehörige Reflexe auf, die sich in eine einheitliche hexagonale Indizierung auch dann nicht einbeziehen ließen, wenn eine etwas größere Zelle als die zur Beschreibung von Na_3As benutzte zugrunde gelegt wurde. Da diese zusätzlichen Linien in den Aufnahmen verschiedener Präparate nicht gleich stark waren, so sind sie offenbar Verunreinigungen zuzuschreiben. Es gelang aber nicht, durch eine weitere Reinigung der Ausgangsmaterialien und durch erhöhte Sorgfalt bei der Darstellung der Verbindungen die überzähligen schwachen Reflexe völlig zu beseitigen. Die gute Übereinstimmung des Ganges beobachteter Linienschwärzungen und berechneter Intensitäten (Tabelle 16) zeigt, daß Na_3P gleichfalls ein Gitter vom Na_3As-Typ hat.

Tabelle 16. Pulverdiagramm von Na_3P. Kupfer-K_α-Strahlung. Filmdurchmesser 114·6 mm. Stäbchendicke 0·6 mm.

ϑ	hkl	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
9° 54′	0 0 2	0·0296	0·0306
10° 9′	1 0 0	0·0311	0·0318
11° 26′	1 0 1	0·0393	0·0395
14° 24′	1 0 2	0·0619	0·0624
15° 35′	—[2])	0·0723	—
16° 35′	—[2])	0·0815	—
17° 57′	1 1 0	0·0950	0·0956
18° 27′	1 0 3	0·1002	0·1007
20° 27′	0 0 4	0·1221	0·1224
20° 47′	1 1 2; 2 0 0	0·1261	0·1262; 0·1274
21° 30′	2 0 1	0·1343	0·1351
22° 26′	—[2])	0·1456	—
23° 11′	1 0 4	0·1550	0·1543
23° 23′	2 0 2	0·1575	0·1580
26° 21′	2 0 3	0·1970	0·1963
27° 51′	1 1 4	0·2182	0·2180
28° 48′	2 1 1	0·2319	0·2306
—[1])	2 1 2	—	0·2536
31° 42′	0 0 6	0·2761	0·2755
32° 27′	3 0 0	0·2879	0·2867
32° 45′	2 1 3	0·2927	0·2918
33° 36′	1 0 6	0·3062	0·3073
34° 18′	3 0 2; 2 0 5	0·3176	0·3173; 0·3187
37° 30′	1 1 6	0·3705	0·3710
38° 18′	2 2 0	0·3841	0·3822

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}03185\,(h^2+hk+k^2) + 0{\cdot}007652\,l^2.$$

$$a = 4{\cdot}980\ \text{Å}.\quad c = 8{\cdot}797\ \text{Å}.\quad c/a = 1{\cdot}767.$$

[1]) Sehr schwach, nicht vermeßbar. [2]) Sehr schwach, nicht indizierbar.

Strukturbestimmung.

Alle bei hoher Temperatur erhaltenen Präparate, besonders die aus dem Schmelzfluß gewonnenen, waren grobkristallin. Da jedoch eine ausgesprochene Spaltbarkeit nicht vorhanden war, bereitete es Schwierigkeiten, ein einheitliches Bruchstück mit ausgebildeten Kanten oder Flächen aufzufinden. Lediglich vom hexagonalen α-Li_3Sb gelang es, Kristallindividuen zu isolieren [1]) und davon Schichtlinienaufnahmen herzustellen. Ein solcher Einkristall von annähernd hexagonal-prismatischer Gestalt wurde während der Bestrahlung um

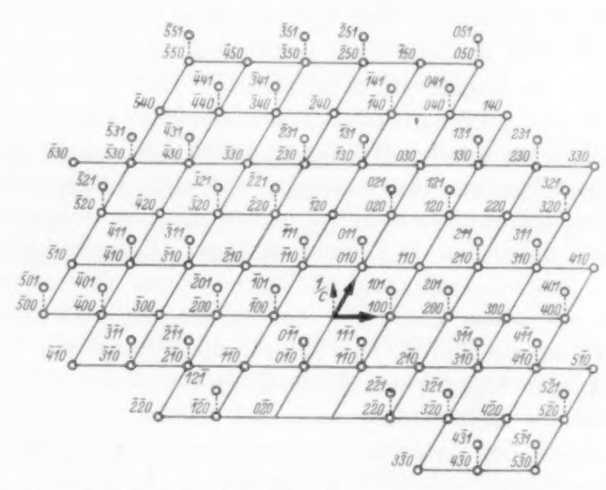


Fig. 3. Netzebenen des reziproken Translationsgitters von α-Li_3Sb, konstruiert aus Goniometeraufnahmen eines um [0 0 1] gedrehten Kristalls, entsprechend der Äquatorial- und ersten Schichtebene.

die hexagonale Achse gedreht. Die Aufnahme zeigte neben dem Äquator vier Schichtlinien, aus deren Abständen sich eine Identitätsperiode längs der Drehachse von 8·31 Å ergibt. Dieser Wert entspricht der hexagonalen Hauptachse des α-Li_3Sb-Gitters, die sich aus Pulveraufnahmen zu 8·309 Å berechnet. In drei weiteren Aufnahmen zerlegten wir die Reflexe des Äquators und der zwei benachbarten Schichtlinien im WEISSENBERG-BÖHMschen Goniometer. Die gra-

[1]) Nach der im hiesigen Institut üblichen Methode, vgl.: ZINTL, E. und HARDER, A., Z. Elektrochem. **41** (1935) 33.

phische Auswertung dieser Filme ergab für die entsprechenden Ebenen des reziproken Gitters hexagonale Netze, deren Anordnung für den Äquator und die erste Schichtlinie in Fig. 3 perspektivisch dargestellt ist. Die Intensitäten der Reflexe ließen keine Abweichung von der vollen hexagonalen Symmetrie D_{6h} erkennen. Das Ergebnis der Einkristalluntersuchung bestätigte die Bezifferung der Pulverdiagramme.

Man beobachtet, daß in den Aufnahmen des α-Li_3Sb die Reflexe jener Ebenen fehlen, deren Indices hkl zugleich den Bedingungen $h-k=3n$ und $l=$ ungrade genügen. Da das Streuvermögen der Lithiumatome gegenüber dem der Antimonatome praktisch nicht ins Gewicht fällt und die eben erwähnten Auslöschungen charakteristisch für die hexagonale Kugelpackung sind, so muß den Antimonatomen eine solche Anordnung zugeschrieben werden. Aus dem pyknometrisch bestimmten Dichtewert ergibt sich, daß die Elementarzelle mit acht Atomen, zwei Antimon- und sechs Lithiumatomen, zu besetzen ist. Die Koordinaten der beiden Antimonatome einer Zelle müssen sich daher um $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ unterscheiden. Dasselbe gilt für die Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Wismutatome aller anderen Verbindungen mit dieser Struktur. Auf keinem der Pulverdiagramme dieser Stoffe wurde nämlich eine Interferenz aufgefunden, welche der soeben für Li_3Sb angegebenen Auslöschungsbedingung widersprochen hätte. Dies ist insbesondere auch bei solchen Verbindungen der Fall, in denen das gesamte Streuvermögen der Alkaliatome das der Anionenbildner erheblich übersteigt (z. B. K_3As). Auch die sechs Alkaliatome dürfen infolgedessen in die Zelle nur so eingeordnet werden, daß sie zumindest für $h-k=3n$, $l=$ ungrade Auslöschung ergeben.

Zur Lokalisierung der Atome kommen hiernach nur die Raumgruppen D_{6h}^4, C_{6v}^4, D_6^6 und D_{3h}^4 in Betracht; für die drei erstgenannten sind die beobachteten Auslöschungen charakteristisch.

Wir legten der im folgenden stark gekürzt wiedergegebenen Strukturdiskussion die Reflexintensitäten auf den Pulverdiagrammen von Na_3As zugrunde, dessen Partikelarten sich im Streuvermögen nicht allzusehr unterscheiden. Zudem enthielt unser Präparat dieser Verbindung keinen Überschuß einer Komponente und lieferte klare, auf dem Grund wenig geschwärzte Diagramme.

D_{6h}^4.

$2\,As$ stets in (c): $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$[1]. Die gleichwertige Lage: $2\,As$ in (d) ergibt demgegenüber keine neuen Möglichkeiten der Anordnung.

Für die sechs Na scheiden die Lagen $(a)+(b)$, (e) oder $(d)+(f)$ aus räumlichen Gründen aus, da sich unmögliche Häufungen von Atomen in Richtung der hexagonalen Hauptachse ergeben würden.

$6\,Na$ in (g): $103 > 101$, $203 > 101$[2] in Widerspruch mit der Beobachtung.

$6\,Na$ in $(a)+(f)$: 000, $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}z$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2}+z)$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}(\frac{1}{2}-z)$.

Aus räumlichen Gründen muß $0{\cdot}30 < z < 0{\cdot}70$ sein; in diesem Bereich läßt sich kein Wert für z angeben, mit dem $103 > 201 > 102$, wie es der Beobachtung entsprechen würde.

$6\,Na$ in $(b)+(f)$: $00\frac{1}{4}$, $00\frac{3}{4}$; $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{z}$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}(\frac{1}{2}-z)$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2}+z)$.

Für $0{\cdot}567 < z < 0{\cdot}606$ besteht kein Widerspruch mit der Beobachtung. Die beste Wiedergabe der beobachteten Intensitätsverhältnisse wird mit $z = 0{\cdot}583 = \frac{7}{12}$ erhalten. Damit entsteht die anfangs beschriebene Na_3As-Struktur (vgl. Fig. 1).

C_{6v}^4.

$2\,As$ können nur in (b) lokalisiert werden.

$2\,Na$ besetzen (a), $4\,Na$ die Lage (b). Es entsteht die Anordnung:

$2\,As$ in $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$;

$6\,Na$ in $00z$, $00(\frac{1}{2}+z)$; $\frac{1}{3}\frac{2}{3}u$, $\frac{3}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2}+u)$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}v$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2}+v)$.

Für $z = \frac{1}{4}$, $u = \frac{1}{2} - v = \frac{7}{12}$ geht diese Anordnung in die oben für Na_3As angegebene über. Sie soll jedoch nicht weiter berücksichtigt werden, da eine Abweichung von diesen Parameterwerten um $0{\cdot}02$ bei u oder v und um $0{\cdot}05$ bei z bereits Widersprüche zwischen Rechnung und Beobachtung bewirkt.

D_6^6.

Die Punktlagen (a), (b), (c), (d), (e) und (f) sind identisch mit denen der Raumgruppe D_{6h}^4.

$2\,As$ in (c) oder (d), $6\,Na$ in (g): $103 > 101$, $203 > 201$ in Widerspruch mit der Beobachtung.

[1] Bezeichnung der Punktlagen wie in den Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin 1935. [2] Intensitätsbeziehungen sind hier kurz durch die Indices der streuenden Ebenen ausgedrückt.

Tabelle 17. Vergleich berechneter Reflexintensitäten und geschätzter

hkl	Li_3Sb		Li_3As		Li_3P		Na_3Bi		Na_3Sb	
	I beob.	I ber.	I beob.	I ber.	I beob.	I ber.	I beob.	I ber.	I beob.	I ber.
0 0 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0 0 2	5·5	76	12·5	264	15	374	6	184	8	302
1 0 0							5	123	7	210
1 0 1	7	127	17	440	18	580	11	417	11	585
1 0 2	2·5	18	9	56	9·5	38	4	40	3·5	20
0 0 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 1 0	6	34	11	146	17	328	10	238	14	530
1 0 3	6	44	12	183	17	346	10	270	14	565
1 1 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0 0 4	1·5	6	5	24	6	33	2·5	30	4·5	46
1 1 2 + 2 0 0	6	40	11	153	16	200	9	199	11	291
2 0 1	5·5	21	9	79	13	78	7	87	8	104
1 0 4	1·5	5	5	16	3	6	1	12	2	5
2 0 2	1	5	5·5	15	10	6	1	11	2	5
1 1 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0 0 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 0 3	4·5	16	8	66	14·5	127	8	100	10·5	205
1 1 4	4	15	7·5	57	12·5	78	7	72	8	114
1 0 5 + 2 1 0	4	13	6·5	50	8	57	6·5	57	7	78
2 1 1	5	19	8	67	12·5	71	7·5	74	8·5	96
2 0 4	1	2	3	7	1·5	3	2·5	16	0	3
2 1 2	1	4	5	14	3	7			1	6
0 0 6	1	2	4	9	6	23	2·5	15	5	35
1 1 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3 0 0	5	21	6	25	9·5	57	5	42	6·5	97
2 1 3			9	67	15	134	8	102	10·5	241
3 0 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 0 6	1	2	4	8	4·5	12	3	10	4	16
3 0 2 + 2 0 5	4	13	7	48	11·5	67	7	60	8	90
2 1 4	1·5	2	4	8	3	5	2	7	2·5	4
1 1 6	3·5	8	6·5	34	11·5	84	6	55	8·5	121
0 0 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 2 0	2	4	5	16	7	40	4	26	7	57

D_{3h}^4.

Die Punktlagen (*a*), (*b*), (*c*), (*d*), (*e*) und (*f*) sind identisch mit solchen der Raumgruppe D_{6h}^4.

2 *As* in (*c*) oder (*d*), 6 *Na* in (*g*): 103 > 101, 203 > 201 in Widerspruch mit der Beobachtung.

Die Strukturdiskussion führt hiernach zu einer einzigen, bereits beschriebenen Anordnung, die gleicherweise in den Raumgruppen D_{6h}^4, C_{6v}^4, D_6^6 und D_{3h}^4 verwirklicht werden kann. Die Fig. 4 bis 12 vergleichen graphisch die beobachteten Linienschwärzungen mit den

Linienschwärzungen in Pulverdiagrammen von Na_3As-Strukturen.

Na_3As		Na_3P		K_3Bi		K_3Sb		K_3As	
I beob.	*I* ber.	*I* beob.	*I* ber.	*I* beob.	*I* ber.	*I* beob.	*I* ber.	*I* beob.	*I* ber.
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10·5	222	6	42	7·5	392	5	81	7	31
8	161	6	30			5	61	7	22
13	247	4	8	9	456	6	107	6	20
0	~ 0	6	43	0	18	0	~ 0	4	9
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	608	10	283	10	380	9	235	13	145
16	591	10	228	10·5	480	9	223	13	127
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3·5	35	2	5	4	42	0	13	3	5
11	224	6	32	9	268	7	82	7·5	33
6	64	3	0·5	7	102	5	21	4	5
0	~ 0	3	12	0	8	0	~ 0	2	1
0	~ 0	3	12	0	8	0	~ 0	2	1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10·5	214	7	77	8·5	181	7·5	79	8·5	41
7	92	4	13	7	108	5·5	33	5	14
4	53	0	3	6	78	4	19	4	6
6	60	3	0·7	7	97	5	21	4	5
0	~ 0	0	5	0	4	0	~ 0	0	0·4
0	0·2	2	9	0	9	0	~ 0	0	0·8
3·5	38	4	16	5	30	2·5	16	5	9
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	106	6	44	6	83	6	40	6	25
10·5	216	7	77	9	182	8	83	8·5	46
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	13	3	2	5	16	1·5	5	4	2
6	67	4	7	7	94	5	25	5	9
0	0·4	2	4	0	5	0	~ 0	0	1
7	128	6	55	7	107	6	52	7	35
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	61	5	25	5·5	46	5	24	5	15

nach dem angegebenen Strukturvorschlag berechneten Reflexintensitäten[1]); Tabelle 17 enthält die zugehörigen Angaben. In allen Fällen, ausgenommen den des Li_3As, ist sehr gute Übereinstimmung im Gange beobachteter und berechneter Intensitäten erreicht worden, wenn als Parameter der für Na_3As ermittelte Wert $z = 0{\cdot}583$ $(= \frac{7}{12})$ eingesetzt wurde. Für Diagramme von Li_3As erhielten wir jedoch mit $z = 0{\cdot}597$ die beste Übereinstimmung.

---

[1]) Die Intensitäten wurden berechnet nach: J prop. $|S|^2 \cdot H \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$. Die Atomformfaktoren sind interpoliert nach L. PAULING und J. SHERMAN (Z. Kristallogr. **81** (1932) 1).

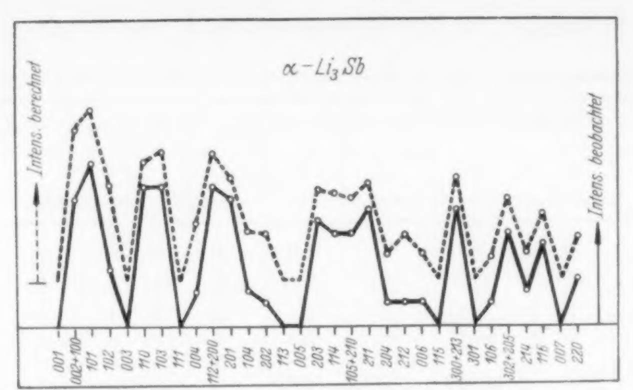


Fig. 4. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von α-Li_3Sb.

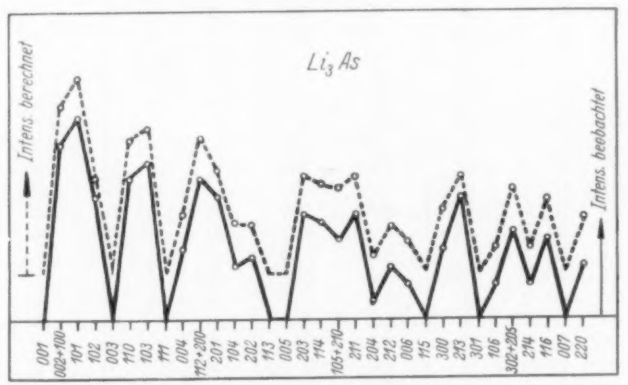


Fig. 5. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von Li_3As.

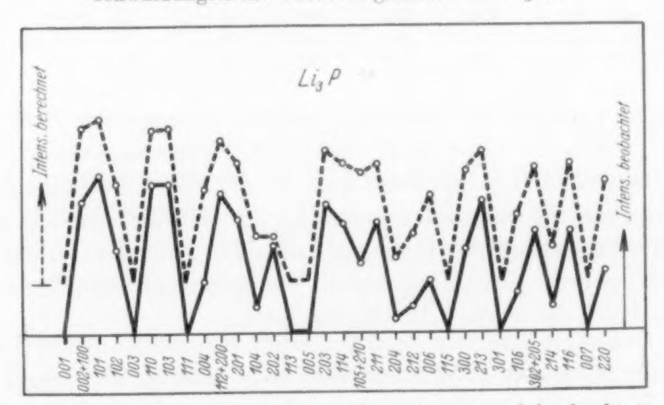


Fig. 6. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von Li_3P.

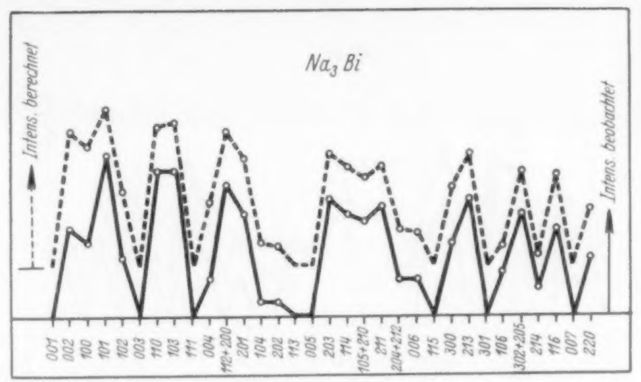


Fig. 7. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von Na_3Bi.

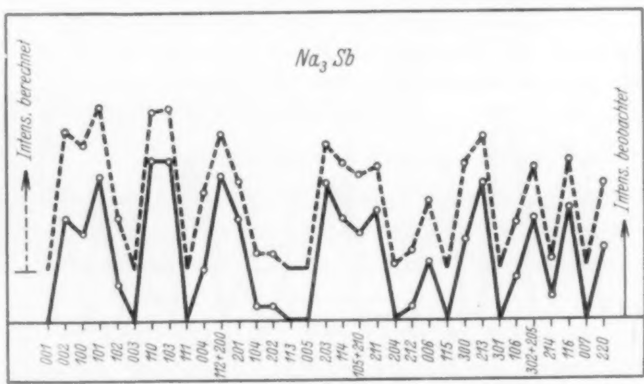


Fig. 8. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von Na_3Sb.

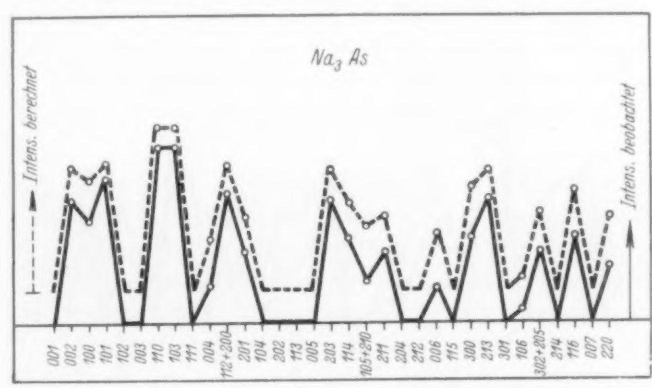


Fig. 9. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von Na_3As.

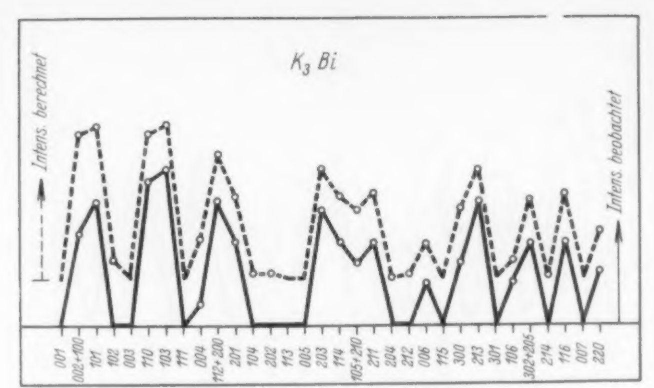


Fig. 10. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von K_3Bi.

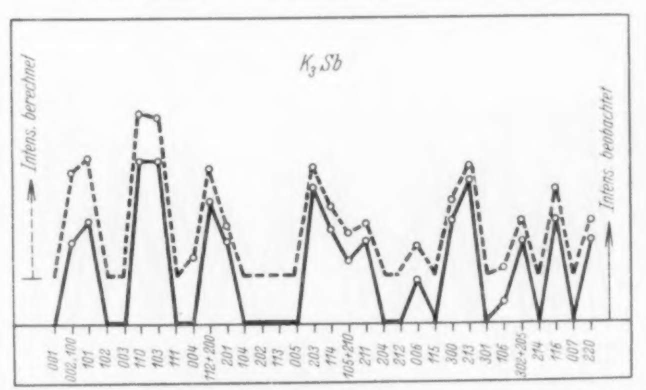


Fig. 11. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von K_3Sb.

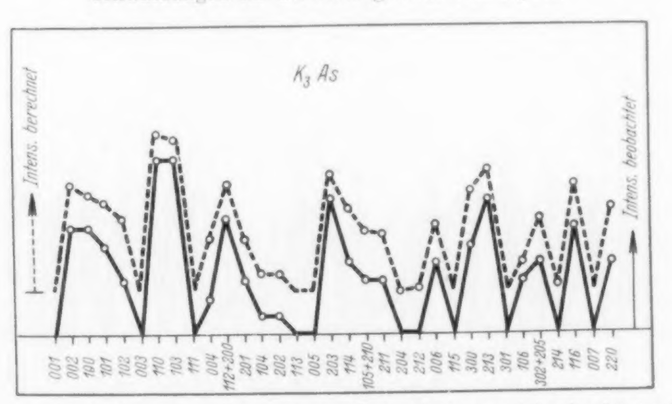


Fig. 12. Vergleich des Ganges berechneter Intensitäten und beobachteter Linienschwärzungen im Pulverdiagramm von K_3As.

Substitution und Absorptionsbandenverschiebung. X[1]).

Pyrenderivate.

Von

G. Förster und J. Wagner.

(154. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 37.)

Es werden die ultravioletten Absorptionsspektren von Pyren und von zehn Monoderivaten des Pyrens, nämlich von sechs 3-Derivaten und vier 4-Derivaten mit den Substituenten $-CH_3$, $-Cl$, $-OH$, $-CN$, $-COOH$, $-NH_2$ mitgeteilt und bezüglich Lage und Intensität der Banden diskutiert. Die Regel von H. Conrad-Billroth zur Berechnung der Bandenverschiebung ließ sich nur auf zwei von den drei Bandengruppen des Pyrens anwenden.

Einleitung und Experimentelles.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung der Versuche dar, die Conrad-Billrothsche Regel zur Berechnung der bei Benzolderivaten eintretenden Absorptionsbandenverschiebung auf kondensierte Ringsysteme auszudehnen.

Die Untersuchung der Pyrenderivate wurde uns durch Herrn Direktor Dr. O. Schmidt ermöglicht, der uns diese Substanzen aus dem Hauptlaboratorium der I.G. Farbenindustrie Ludwigshafen vermittelte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle aufrichtig danken. Die Pyrenderivate wurden ohne weitere Vorbehandlung der Aufnahme zugeführt, während das von Fraenkel-Landau bezogene nichtsubstituierte Pyren vor der Aufnahme durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und einmaliges Sublimieren im Hochvakuum gereinigt wurde.

Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgte nach der Methode von H. Conrad-Billroth[2]). Lösungsmittel war in den meisten Fällen Hexan; nur bei den beiden von uns gemessenen Pyrencarbonsäuren mußten wir zu einem anderen Lösungsmittel übergehen und verwendeten Chloroform. Die Spektren dieser Substanzen sind daher nicht unmittelbar mit denen der anderen vergleichbar.

---

[1]) Mitteilung IX: Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 343. [2]) Conrad-Billroth, H., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 122.

Aus diesem Grunde haben wir das 4-Aminopyren, das ein der 4-Pyrencarbonsäure sehr ähnliches Spektrum besitzt, außer in Hexan auch in Chloroform aufgenommen, wobei sich außer einer Erniedrigung der Höhe der Banden auch eine Lagenverschiebung gegenüber dem Normalspektrum um 350 cm^{-1} nach kleineren Frequenzen einstellte. Unter der Annahme, daß im Falle der beiden Pyrencarbonsäuren eine annähernd gleiche Verschiebung stattgefunden hat, haben wir dort, wo es sich um Vergleiche mit den anderen Substanzen handelt, die Lage der Banden dieser Körper durch Addition von 350 cm^{-1} auf Hexan als Lösungsmittel umgerechnet. Wegen der bei 40000 cm^{-1} beginnenden Eigenabsorption des Chloroform konnte allerdings im Falle der 3-Pyrencarbonsäure die höchstfrequente Bandengruppe nicht mehr aufgenommen werden. Das nichtsubstituierte Pyren und das 4-Methylpyren wurden außer in Hexan auch in absolutem Äthylalkohol aufgenommen, um die Spektren dieser Substanzen mit den Ergebnissen anderer Autoren vergleichen zu können.

Die molare Konzentration der Lösungen war für alle Substanzen $3 \cdot 10^{-5}$. In einigen Fällen waren die Extinktionen der dem eigentlichen Bandensystem der Pyrenkörper vorgelagerten „Vor"-Banden so gering, daß wir auch mit einer zweiten höheren Konzentration arbeiten mußten. Wir verwendeten in diesen Fällen die unverdünnten Stammlösungen, deren Konzentrationen zwischen 10^{-4} und 10^{-3} lagen. Die Schichtdicke wechselte je nach der Extinktion der aufzunehmenden Banden zwischen 0·25 cm und 5 cm.

Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Tabelle 1, welche nur die Frequenz- und Extinktionswerte der Bandenmaxima enthält, sowie ausführlich in den Figuren im Anhang dargestellt. Da die Werte des dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten für die Bandenmaxima der Pyrenkörper zwischen 10^2 und 10^5 liegen, wäre die in den früheren Mitteilungen gewählte Art der graphischen Darstellung der Absorptionskurven zu unübersichtlich geworden. Wir sind daher in den Figuren der vorliegenden Arbeit dazu übergegangen, als Ordinate den Logarithmus des Extinktionskoeffizienten aufzutragen, obwohl dadurch die unmittelbare Anschauung für die relative Stärke der Absorptionsbanden verloren geht. Die Frequenz ist wie in allen früheren Mitteilungen in cm^{-1} angegeben. In Tabelle 1 beziehen sich die eingeklammerten Frequenzen auf schwach ausgeprägte Banden, die nur subjektiv festgestellt werden konnten. Das Zeichen * bedeutet, daß Chloroform als Lösungsmittel verwendet wurde.

Tabelle 1. Pyrenderivate. (Lage und Intensität der Banden.)

Substanz	Obere Zahl: Lage (cm^{-1}); untere Zahl: Intensität (ε)													
	Vorbanden					Bandengruppe A				B_1			B_2	
Pyren	26900	—	27650	28050	28500	29950 56500	31400 27500	32850 11500	34050 5000	36750 56000	38200 24000	39700 11300	41600 91500	43300 54000
3-CH_3-	26600	—	27300	27700	28200	29200 53500	30700 33300	32100 13700	33500 6000	36450 57500	37900 29300	39400 10500	41400 91000	43100 49000
4-CH_3-	26700	27100	27450	27800	28200	29700 50000	31200 29500	32550 14200	33800 5500	36400 50000	37900 26000	39500 14000	41000 100000	42700 49000
3-*Cl*-	26100	26500	27150	27650	28500	29100 58500	30650 34000	32000 12500	33400 7000	36300 55000	37750 25500	39100 8500	41300 86800	43000 35700
3-*OH*-	26100	26700	27100	27600	(28350)	28900 26500	30300 21800	31800 11500	— —	36100 45500	37700 26000	39050 10500	41350 76500	42800 49000
4-*OH*-	26200	26800	—	27700	28300	29800 53800	31200 33300	32600 10800	33950 5000	35850 27000	37400 23200	— —	40450 82800	42100 50500
3-*CN*-	26250	26800	(27300)	27800	—	28400 48000	29800 31300	31200 13500	— —	35900 47000	37300 26500	38900 6100	41050 60000	42800 31000
3-*COOH*-* .	25900	—	—	27200	—	28250 29000	30000 16700	— —	— —	35350 33300	36700 23000	38200 12000	? ?	? ?
4-*COOH*-* .	25250	26750	—	—	28050	29600 44000	31100 24500	32400 6000	— —	35400 27000	36600 50000	— —	37700 74000	— —
3-NH_2-	25200	(25700)	(26100)	26600	(27150)	28050 23000	— —	— —	— —	35300 32000	36550 22000	37950 11000	41250 55000	— —
4-NH_2-	25000	25500	26400	27000	—	29600 51500	31000 30000	32300 14500	— —	34000 15500	35300 20000	— —	38100 75000	— —

Diskussion der Ergebnisse.

A. Lage und Intensität der Banden.

Die Spektren aller untersuchten Pyrenkörper sind von gleichem Typus. Sie bestehen aus drei Bandengruppen, die wir in Anlehnung an H. CONRAD-BILLROTH[1]) der Reihe nach mit A, B_1, B_2 bezeichnen, wobei A die niederstfrequente sein soll. Nur beim 4-Amino-pyren und bei der 4-Pyrencarbonsäure sind die Gruppen B_1 und B_2 so stark zusammengeschoben, daß sie beinahe zu einer einzigen Gruppe verschmolzen sind (vgl. Fig. 5). Bei der 3-Pyrencarbonsäure fehlt, wie erwähnt, die Gruppe B_2, da sie bereits im Gebiet der Eigenabsorption des Lösungsmittels liegt.

Der Gruppe A ist bei allen Pyrenkörpern noch eine Gruppe von Banden vorgelagert. Die Extinktionswerte der Maxima dieser Vorbanden sind bei Pyren selbst um rund 2 Einheiten im Logarithmus kleiner als die der übrigen. Bei einigen Pyrenderivaten, z. B. beim 4-Oxypyren (vgl. Fig. 3 im Anhang) sind jedoch die Vorbanden von ähnlicher Höhe wie die Banden der übrigen Gruppen. Die Vorbanden waren in den meisten Fällen sehr schmal. Es war daher schon durch subjektive Ausmessung der Platten eine genaue Bestimmung ihrer Lage möglich. Dagegen ergeben sich die Extinktionen solcher schmaler Banden mit unserem Photometer wegen seines relativ großen Spaltes zu niedrig. Wegen dieser Unsicherheit haben wir in Tabelle 1 davon abgesehen, die Extinktionswerte der Vorbanden anzugeben.

Unsere Ergebnisse bei Pyren (in Hexan) haben wir mit denen einiger anderer Autoren[2]) verglichen, welche als Lösungsmittel Äthylalkohol[3]) verwendeten. Zu diesem Vergleich stand uns allerdings nur bei IV ein genaues Zahlenmaterial zur Verfügung, bei den anderen Autoren mußte Lage und Extinktion der Banden aus den Absorptionskurven entnommen werden.

Was zunächst die Lage der Banden betrifft, so sind wir nur mit III in vorzüglicher Übereinstimmung, während die Spektren der anderen Beobachter gegenüber dem unsrigen eine kleine Verschiebung aufweisen. Diese Verschiebung beträgt bei I rund 100 cm^{-1} und bei

[1]) CONRAD-BILLROTH, H., Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 10. [2]) RADULESCU, D. und OSTROGOVICH, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2233 (im folgenden zitiert als I). CLAR, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1425 (II). MAYNEORD, W. V. und ROE, E. M. F., Proc. Roy. Soc. London (A) **152** (1935) 299 (III). PESTEMER, M. und MANCHEN, F., Wiener Ber. (IIb) **145** (1936) 312 (IV). [3]) Nur bei I ist das Lösungsmittel nicht angegeben.

IV[1]) rund 150 cm^{-1} nach kleineren Frequenzen, während die Kurve von II eine Verschiebung um rund 100 cm^{-1} nach höheren Frequenzen zeigt.

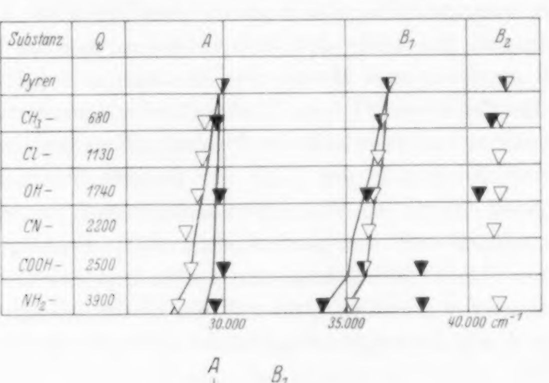
Um zu untersuchen, ob eine kleine Verschiebung in der einen oder anderen Richtung als Einfluß des Lösungsmittels gedeutet werden kann, haben wir die Absorption des Pyren auch in alkoholischer Lösung gemessen. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Verwendung von Alkohol an Stelle von Hexan die Absorption des Pyrens nicht verändert. Die beiden mit diesen Lösungsmitteln erhaltenen Absorptionskurven stimmten innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein: Die Abweichungen in der Lage der Banden waren kleiner oder höchstens gleich 50 cm^{-1}. Die Übereinstimmung in der Höhe der Banden war naturgemäß weniger gut, da hier die Fehlergrenzen ziemlich groß sind. Dabei betrachten wir unsere mit Alkohol erhaltenen Extinktionen als die genaueren, da wir mit Hexan infolge der raschen Verdunstung dieses Lösungsmittels leicht zu hohe Werte bekommen könnten.

Für die Extinktion der gut definierten stärksten Teilbande jeder der drei Bandengruppen erhielten wir mit Alkohol die Zahlen 52500, 53000, 92000. Vergleichen wir sie mit denjenigen der anderen Beobachter, so sind wir wieder mit III in sehr guter Übereinstimmung, während in I um durchschnittlich 5 %, in II um durchschnittlich 10 % kleinere Werte, dagegen in IV um durchschnittlich 20 % größere Werte angegeben sind.

Durch Substitution erfahren die Bandengruppen des Pyrens eine Verschiebung nach kleineren Frequenzen, wobei sich die einzelnen Bandengruppen in charakteristischer Weise unterscheiden. Die Größe der Verschiebung der drei Bandengruppen A, B_1, B_2 gegenüber dem nichtsubstituierten Pyren wurde dabei stets aus der Lage der ersten, niederstfrequenten Teilbande jeder Gruppe ermittelt, da diese Bande immer auch die stärkste derselben ist. Ihre Lage wurde in Fig. 1 (linker Teil) dargestellt, aus der Größe und Art der Bandenverschiebung ersichtlich ist. Man erkennt insbesondere, daß die Bandengruppe A durch Substitution an der Stelle 4 wenig, durch Substitution an der Stelle 3 stark beeinflußt wird, während für die Gruppen B_1 und B_2 das Umgekehrte gilt. Die Verschiebungen gegenüber Pyren erwiesen

[1]) Die Verschiebung der Kurve von IV ist nicht gleichmäßig, sondern am schwächsten für die Bandengruppe B_2, am stärksten, rund 250 cm^{-1} für die Vorbanden.

sich in fast allen Fällen kleiner als die aus früheren Untersuchungen an Benzolderivaten her bekannten Substituenten-Einflußstrecken Q[1]), die in Fig. 1 ebenfalls eingetragen wurden. Die einzige Ausnahme bildet das 3-Methylpyren mit einer Verschiebung um 750 cm^{-1}, während seine Einflußstrecke nur 680 cm^{-1} beträgt.



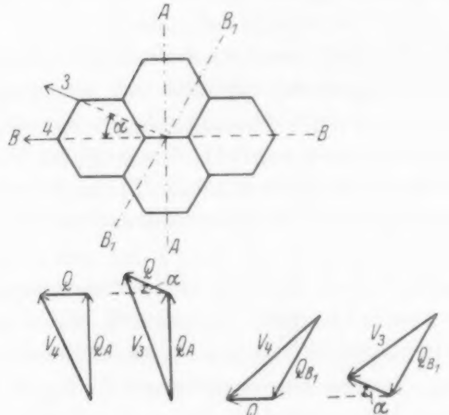


Fig. 1. Oberer Teil: Bandenverschiebung durch Substitution: Die Spitzen der Dreiecke stellen die beobachtete Lage der stärksten Teilbande der drei Bandengruppen A, B_1, B_2 dar. Weiße Dreiecke = 3-Derivate, schwarze Dreiecke = 4-Derivate. Die Schnittpunkte der voll gezeichneten Linien mit den horizontalen Geraden stellen die berechnete Lage dar. Unterer Teil: Pyrenformel und Beispiele von Additionen der Annellierungs-Einflußstrecken Q_A bzw. Q_{B_1} und einer Substituenten-Einflußstrecke Q zur Verschiebung V für je ein 3- und 4-Derivat.

[1]) Diese Einflußstrecken wurden aus früheren Arbeiten übernommen und zwar: Q_{Cl} und Q_{OH} aus Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 227; Q_{CN} und Q_{COOH} aus Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 139; Q_{CH_3} aus Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 170; Q_{NH_2} aus Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 343.

Die Extinktionswerte des Maximums der stärksten Teilbande der Bandengruppen B_1 und B_2 sind in Fig. 2 eingetragen. Man erkennt, daß die Substitution im allgemeinen eine Erniedrigung der Extinktion bewirkt. Nur beim 3- und beim 4-Methylpyren tritt je eine Ausnahme auf. Die Bandengruppen unterscheiden sich wieder in charakteristischer Weise: Für die Gruppe B_2 ist die Extinktion der 4-Derivate ständig größer als die der 3-Derivate, während für die Bandengruppe B_1 das Umgekehrte gilt. Um die Figur nicht zu überlasten, blieb die Gruppe A unberücksichtigt. Sie verhält sich qualitativ wie die Gruppe B_2, nur bilden wieder die Methylpyrene insofern eine Ausnahme als das 3-Derivat stärker absorbiert als das 4-Derivat.

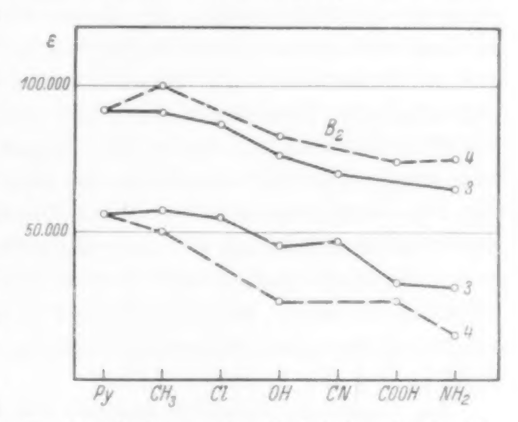


Fig. 2. Änderung der Extinktion durch Substitution. Die Eckpunkte der Streckenzüge stellen die Extinktionswerte des Maximums der stärksten Teilbande für die Gruppen B_1 und B_2 dar. Vollgezeichnete Streckenzüge = 3-Derivate, gestrichelte = 4-Derivate.

Von den in der vorliegenden Arbeit behandelten Pyrenderivaten wurde unseres Wissens nur das 4-Methylpyren schon von anderer Seite[1]) bearbeitet. Wir haben diese Substanz außer in Hexan (siehe Tabelle 1) auch in Alkohol gemessen. Ebenso wie bei Pyren konnte jedoch ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Banden nicht festgestellt werden. Wenn überhaupt eine Verschiebung gegenüber dem Normalspektrum vorhanden ist, so ist sie kleiner oder höchstens gleich 50 cm^{-1} nach kleineren Frequenzen. Die Extinktionswerte der Bandenmaxima wurden zwar etwas erniedrigt, sind aber immer noch beträchtlich höher als die der anderen Beobachter, während beim Pyren mit denselben Beobachtern gute Übereinstimmung besteht (vgl. oben). Dies ist um so auffallender, als die Methylpyrene in unseren Messungen auch in anderer Hinsicht eine Ausnahmestellung einnehmen.

[1]) Mayneord, W. V. und Roe, E. M. F., loc. cit.

B. Die Berechnung der Bandenverschiebung.

Bei Ausdehnung seiner Rechenregel auf die Anthracen- und Naphthalinderivate hatte H. Conrad-Billroth[1]) gezeigt, daß es möglich ist:

1. Bei Annahme eines Nullpunktes bei 40800 cm^{-1},

2. bei Annahme zweier in der Richtung der Symmetrieachsen der Molekülebene gelegener „Annellierungs-Einflußstrecken" Q_A und Q_B, deren Größe gleich den Verschiebungen der beiden Bandengruppen A und B gegen den Nullpunkt bei den nichtsubstituierten Substanzen ist,

3. bei Annahme einer systemzentralen Richtung der Substituenten-Einflußstrecken Q, deren Größe aus früheren Untersuchungen an Benzolderivaten gegeben ist, durch vektorielle Addition der Einflußstrecken die Bandenverschiebung bei Substitution in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung zu berechnen.

Wir stellten uns daher die Aufgabe unter möglichster Beibehaltung obiger drei Annahmen die Bandenverschiebungen auch bei den Pyrenderivaten zu berechnen. Die Durchführung der Rechnung ergab nun, daß lediglich die zweite Annahme den geänderten Verhältnissen angepaßt werden muß. Der Nullpunkt bei 40800 konnte also beibehalten werden, und vollkommen eindeutig war auch die Bevorzugung der systemzentralen Richtung der Substituenten-Einflußstrecken vor der kernzentralen.

Im Gegensatz zu vielen anderen Kohlenwasserstoffen[2]) mit kondensierten aromatischen Ringen besteht das Absorptionsspektrum des Pyrens und seiner Derivate nicht aus zwei, sondern — wie erwähnt — aus drei Bandengruppen. Jeder dieser Gruppen wäre im Sinne Conrad-Billroths eine Annellierungs-Einflußstrecke zuzuordnen, deren Größe gleich der Verschiebung der betreffenden Gruppe beim nichtsubstituierten Pyren gegen den Nullpunkt von 40800 cm^{-1} ist. Gegenüber diesem Nullpunkt sind die Gruppen A und B_1 nach kleineren Frequenzen, die Gruppe B_2 dagegen nach höheren Frequenzen verschoben. Die Annellierungs-Einflußstrecken sollen ferner in der Molekülebene liegen und der Richtung nach mit den Symmetrieachsen zusammenfallen. Wie Fig. 1 zeigt, besitzt das Pyren jedoch nur zwei solche Symmetrieachsen; wir haben sie mit A und B bezeichnet. Daß aber überdies die Richtung B als Richtung einer Annellierungs-Einflußstrecke nicht in Frage kommt, folgt aus der

1) Conrad-Billroth, H., Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 133. 2) Conrad-Billroth, H., Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 10.

Tatsache, daß — wie bereits erwähnt — die Verschiebungen der Derivate gegenüber Pyren immer kleiner als die Substituenten-Einflußstrecken blieben, während die Rechenregel im Falle eines 4-Derivates eine Verschiebung gleich der Einflußstrecke ergeben würde. Da sich nun als Richtung der Annellierungs-Einflußstrecke Q_A eindeutig die Richtung der Symmetrieachse A ergab, sahen wir uns genötigt, für die Richtungen der beiden anderen Annellierungs-Einflußstrecken Q_{B_1} und Q_{B_2} andere, irgendwie ausgezeichnete Richtungen ausfindig zu machen. Das Ergebnis einer systematischen Prüfung aller Möglichkeiten war, daß wir für die Gruppe B_1 mit der Achse B_1 (siehe Fig. 1), und zwar nur mit dieser die Verschiebungen in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnen konnten, während dies für die Gruppe B_2 überhaupt nicht gelang. Das letztere Ergebnis folgt schon aus der Tatsache, daß die Annellierungs-Einflußstrecke Q_{B_2} einen im Vergleich zu den Substituenten-Einflußstrecken kleinen Wert besitzt, die Gruppe B_2 der 3-Derivate aber fast keine Verschiebung erfährt, was nach der Rechenregel nur durch ein sehr großes Q_{B_2} zu erreichen wäre. Es ließ sich auch kein anderer Nullpunkt finden, der für alle Derivate die Berechnung der Verschiebung wenigstens annähernd gestattet hätte. Für die Größe der Annellierungs-Einflußstrecken Q_A und Q_{B_1} ergaben sich bei Berücksichtigung aller Derivate die Werte

$$Q_A = 11\,000 \text{ cm}^{-1}, \quad Q_{B_1} = 4100 \text{ cm}^{-1}.$$

Die vektorielle Addition der Einflußstrecken ist im rechten Teil der Fig. 1 für je ein 3-Derivat und 4-Derivat der Gruppe A sowie der Gruppe B_1 dargestellt. Die gemessenen und berechneten Verschiebungen gegen den Nullpunkt bei 40800 cm^{-1} sind in Tabelle 2 zusammengestellt und auch im linken Teil der Fig. 1 eingetragen.

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist besonders für die Gruppe B_2 recht befriedigend. Nur im Falle der 4-Pyrencarbonsäure tritt eine große Abweichung auf, die aber ohne weiteres aus der für diese Substanz besonders engen Verschmelzung der Gruppen B_1 und B_2 verständlich ist.

Die Verschiebung der Bandengruppe B_2 konnte, wie bereits erwähnt, nicht berechnet werden. Aus dem Versagen der Rechenregel für diese Gruppe sowie aus der merkwürdigen Tatsache, daß die Richtung der Annellierungs-Einflußstrecke Q_{B_1} nicht die Richtung einer Symmetrieachse ist, schon jetzt Schlüsse zu ziehen, halten wir wegen des spärlichen vorliegenden Materials für verfrüht.

Tabelle 2. Pyrenderivate (Bandenverschiebung).

Substanz	A			B_1		
	gemessene Verschiebung	berechnete Verschiebung	Fehler	gemessene Verschiebung	berechnete Verschiebung	Fehler
Pyren	10850	11000	+ 150	4050	4100	+ 50
3-CH_3-	11600	11280	− 320	4350	4220	− 130
4-CH_3-	11100	11020	− 80	4400	4480	+ 80
3-*Cl*-	11700	11500	− 200	4500	4370	− 130
3-*OH*-	11900	11800	− 100	4700	4640	− 60
4-*OH*-	11000	11130	+ 130	4950	5190	+ 240
3-*CN*-	12400	12040	− 360	4900	4870	− 30
3-*COOH*- . . .	12200	12200	0	5100	5040	− 60
4-*COOH*- . . .	10850	12280	+ 430	5100	5760	+ 660
3-NH_2-	12750	13050	+ 300	5600	5970	+ 370
4-NH_2-	11200	11660	+ 460	6800	6930	+ 130

Zusammenfassung.

Bei der systematischen Untersuchung einer Reihe von Monoderivaten des Pyrens ergaben sich einige Regelmäßigkeiten bezüglich Lage und Intensität der Banden. Die Rechenregel von Conrad-Billroth konnte nur auf die beiden niedrigerfrequenten Bandengruppen angewendet werden, wobei überdies nur eine der Annellierungs-Einflußstrecken die Richtung einer Symmetrieachse hat. Die Ergebnisse unserer Messungen beim nichtsubstituierten Pyren wurden mit den Angaben anderer Autoren verglichen.

Anhang.

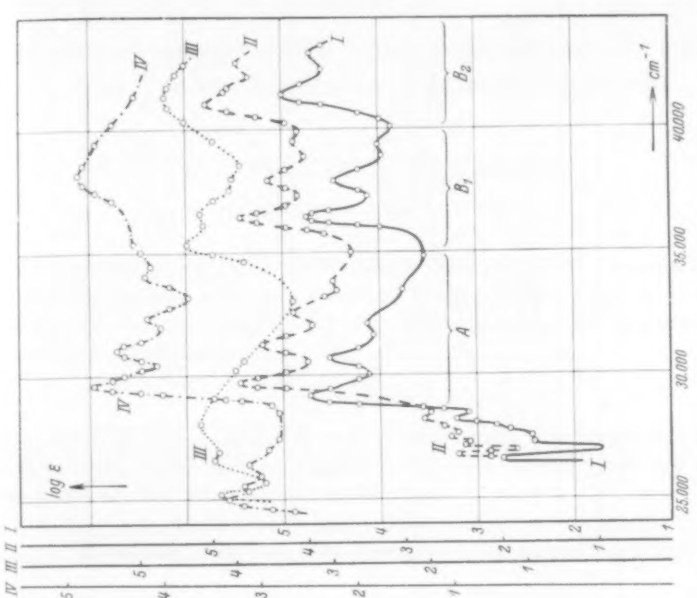


Fig. 4. I = 3-Methylpyren, II = 4-Methylpyren, III = 3-Aminopyren, IV = 4-Aminopyren (alle in Hexan).

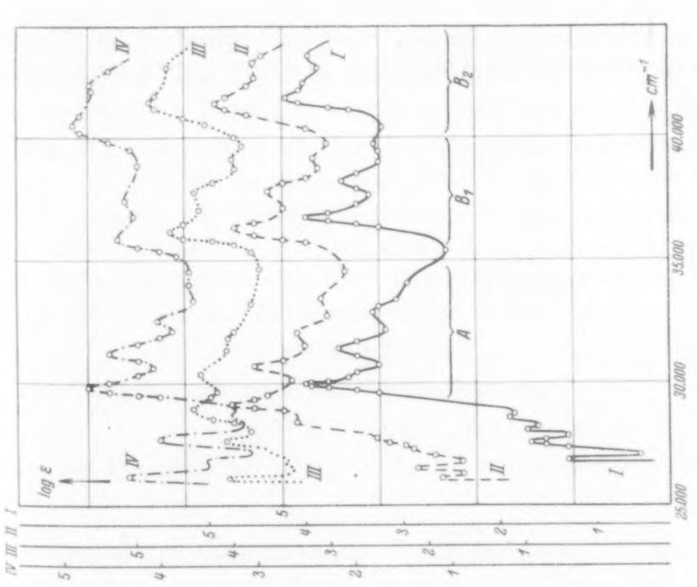


Fig. 3. I = Pyren, II = 3-Chlorpyren, III = 3-Oxypyren, IV = 4-Oxypyren (alle in Hexan).

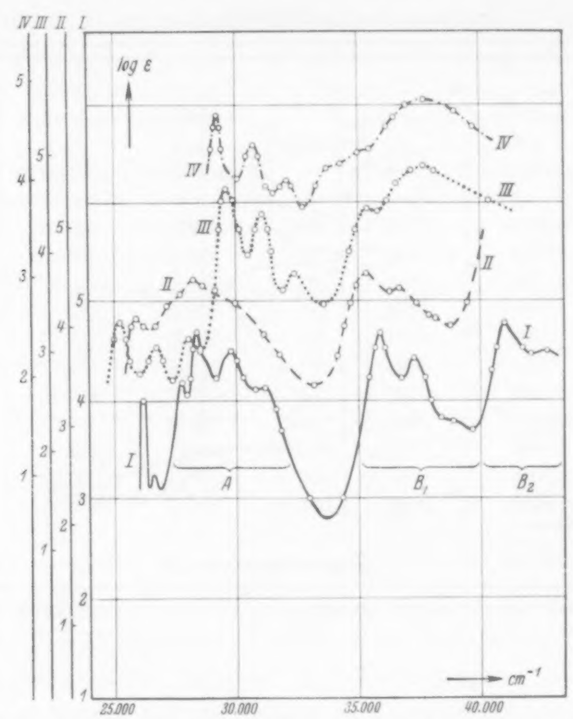


Fig. 5. I = 3-Cyanpyren (in Hexan), II = 3-Pyrencarbonsäure (in Chloroform), III = 4-Pyrencarbonsäure (in Chloroform), IV = 4-Aminopyren (in Chloroform).

Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Trichloräthylen zu Dichloracetylchlorid.

Von

K. L. Müller und **H.-J. Schumacher.**

(Eingegangen am 13. 7. 37.)

Es wird die durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Trichloräthylen im Licht der Wellenlänge 436 mμ untersucht. Die Oxydation liefert zu etwa 80%, im günstigsten Falle bis zu 95% Dichloracetylchlorid, dessen Bildungsgeschwindigkeit sich durch die Gleichung:

$$\frac{+\,d\,[C_2HCl_3O]}{dt} = k \cdot [J_{\text{abs.}}]$$

wiedergeben läßt. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, die hinsichtlich der Konzentrationen von Trichloräthylen und Sauerstoff nullter Ordnung ist. Die Quantenausbeute beträgt bei 95° C etwa 40 Moleküle/$h\nu$.

Der Temperaturkoeffizient ist infolge störender Nebenreaktionen nur ungenau bestimmt. Er beträgt etwa 1·12. Die Versuchsergebnisse werden diskutiert.

Im Verlaufe einer Arbeit über die Chlorierung von Trichloräthylen zu Pentachloräthan[1]) zeigte es sich, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff die Chlorierung weitgehend unterdrückt wird und eine sensibilisierte Oxydation eintritt. Die damaligen Versuche ließen bereits erkennen, daß hier eine Kettenreaktion von größerer Kettenlänge vorliegt. Im folgenden wird diese Reaktion näher untersucht.

Die Apparatur und auch das Reaktionsgefäß waren die gleichen wie sie von uns bei der Chlorierung des Trichloräthylens benutzt worden waren[2]). Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe, aus deren Licht mittels der Schott-Filter BG 12 und GG 3 die blaue Linie 436 mμ ausgefiltert wurde. Die Strahlungsintensität J_0, die auf die Stirnfläche des Reaktionsgefäßes auffiel, betrug:

$$1{\cdot}8 \cdot 10^{17}\ h\nu/\text{Min.}$$

Die Reaktion, die nach der Bruttogleichung

$$C_2HCl_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = C_2HCl_3O,$$

also unter Druckverminderung verläuft, wurde manometrisch verfolgt.

---

[1]) Müller, K. L. und Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 458.
[2]) Müller, K. L. und Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 286.

Chlor und Trichloräthylen wurden in bekannter Weise durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt.

Die Versuche ergaben, daß mit steigender Temperatur neben der zu messenden Oxydation in immer stärkerem Maße eine Chlorierung stattfindet. Um diese Reaktion möglichst klein zu halten, erwies es sich als notwendig, bei Temperaturen unterhalb 95° C zu arbeiten.

Hielt man diese Bedingung inne, so zeigte es sich, daß nach Ablauf der Reaktion nicht mehr als 5 bis 10 mm des anfangs vorhandenen Chlors verbraucht waren und daß etwa 80 % des Trichloräthylens zu einer leicht kondensierbaren Substanz, die mit Wasser zwei Äquivalente Säure hydrolysiert, oxydiert waren.

Die nähere Untersuchung einer größeren Menge dieses Reaktionsproduktes ergab, daß es Dichloracetylchlorid ist. Die Molgewichtsbestimmung nach VIKTOR MEYER ergab 151 (theoretisch 147·5). Die Titration einer abgewogenen Menge zeigte, daß mit Wasser 1·98 Äquivalente Säure entstehen (theoretisch 2·00), und schließlich ergab sich als Mittelwert zweier Chlorbestimmungen nach CARIUS ein Chlorwert von 2·93 (theoretisch 3·00).

Neben Dichloracetylchlorid wurden immer geringe Mengen Salzsäure, Kohlendioxyd und Phosgen gefunden.

Die Versuche.

In den folgenden Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in °C, C_2HCl_3, O_2, Cl_2 den Druck der betreffenden Gase in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur, $\Sigma\Delta t$ ist die Zeit in Minuten und p_{total} der Gesamtdruck.

Nr. 1. 95° C. C_2HCl_3 35·7; O_2 101·0; Cl_2 201·6.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	338·3	—
6	335·6	−4·5
12	333·1	4·2
19	330·1	4·3
26	327·3	4·0
33	324·8	3·6
40	322·8	2·9
47	322·0	−1·1
54	323·0	+1·4

Nr. 2. 95° C. C_2HCl_3 70·6; O_2 102·2; Cl_2 200·9.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	373·7	—
8	369·9	−4·8
15	366·7	4·6
22	363·4	4·7
30	359·7	4·6
44·5	353·2	4·5
54·5	349·2	4·0
63·5	345·7	3·9
73·5	343·3	2·4

Nr. 3. 95° C. C_2HCl_3 141·9; O_2 100·8; Cl_2 202·8.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	445·5	—
6	442·4	−5·2
13	438·9	5·0
20	435·3	5·1
27	431·8	5·0
34	428·4	4·9
42	424·6	4·8
50	420·8	4·8
59	416·7	4·6
68	412·7	4·5
78	408·5	4·2
88	404·3	4·2
99	400·0	3·9
112	394·9	3·9
125	390·2	3·6
140	385·6	3·1
155	383·0	−1·7
175	384·2	+0·6

Nr. 4. 95° C. C_2HCl_3 141·5; O_2 49·9; Cl_2 201·8.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	393·2	—
7	390·1	−4·4
14	387·0	4·4
21	383·7	4·7
29	380·2	4·4
37	376·6	4·5
44	373·5	4·4
52	370·0	4·4
60	366·7	4·2
69	362·7	4·4
78	358·7	4·4
87	354·8	4·3
96	350·9	4·3
105	347·1	−4·2
114	343·1	(4·4)
128	336·7	(4·6)
141	330·6	(4·7)

Nach Verbrauch des Sauerstoffs setzt die Bildung von Pentachloräthan ein. Hierdurch ist ein Ansteigen der Geschwindigkeit bedingt. Diese Werte sind mit Klammern versehen.

Nr. 5. 95° C. C_2HCl_3 148·6; O_2 100·6; Cl_2 202·4.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	451·6	—
7	448·2	−4·9
14	444·8	4·9
28	437·8	5·0
35	434·4	4·9
43	430·5	4·9
51	426·6	4·9
66	419·6	4·7
74	415·9	4·6
90	408·9	4·4
106	402·0	4·3
117	397·8	3·8
128	394·1	3·4
153	386·9	−2·9

Nr. 6. 95° C. C_2HCl_3 141·3; O_2 303·4; Cl_2 202·2.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	646·9	—
7	643·0	−5·6
14	639·1	5·6
21	635·4	5·3
28	631·8	5·1
36	628·1	4·7
45	623·9	4·7
54	619·9	4·4
64	615·8	4·1
74	611·7	4·1
86	607·3	3·7
99	602·9	3·4
112	598·3	3·5
125	594·7	2·8
138·5	593·2	−1·1
148·5	593·9	+0·7

Charakteristisch für alle Versuche ist, daß zunächst eine Druckverminderung einsetzt mit einer über ein größeres Intervall konstanten Geschwindigkeit. Gegen Ende der Reaktion sinkt diese je

nach den Versuchsbedingungen mehr oder minder schnell ab, und eine Druckerhöhung setzt ein. Diese letztere Erscheinung soll zunächst unberücksichtigt bleiben. An späterer Stelle soll hierauf eingegangen werden.

Aus den Versuchen 1 bis 3 ersieht man, daß die C_2HCl_3-Konzentration bis herab zu einem Wert von etwa 10 mm nahezu ohne Einfluß auf die Reaktion ist, das gleiche folgt aus den Versuchen 4 bis 6 für die Sauerstoffkonzentration, die bis herunter zu einem Druck von mindestens 5 mm die Geschwindigkeit ungeändert läßt.

Um den Einfluß der Lichtintensität und der Chlorkonzentration festzulegen, wurden einmal Versuche mit einer Blende gemacht (Versuch 7), die die Lichtintensität auf das 0·303fache schwächte, ferner wurde die Chlorkonzentration variiert (Versuch 8 und 9).

Nr. 7. 95° C. C_2HCl_3 69·7; O_2 100·5; Cl_2 100.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	269·4	—
10	266·3	−3·1
20	263·4	2·9
30	260·5	2·9
56	258·1	0·92[1]
66	255·3	2·8
76	252·5	2·8
86	249·9	2·6
96	247·4	2·5
111	244·2	2·1

Nr. 8. 95° C. C_2HCl_3 141·8; O_2 101·2; Cl_2 101·1.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	344·1	—
10	341·2	−2·9
20	338·2	3·0
31	334·9	3·0
42	331·6	3·0
53	328·4	2·9
64	325·5	2·7
75	322·7	2·55
90·5	318·8	2·5
113·5	313·0	2·5
130·5	308·9	2·4
152·5	303·9	2·3
170·5	299·8	2·3
188·5	296·1	2·1

[1]) Blende.

Nr. 8 (Fortsetzung).

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
206·5	292·8	1·9
225·5	289·0	1·6
240·5	287·1	1·3
259·5	286·6	−0·3
269·5	287·3	+0·7

Nr. 9. 95° C. C_2HCl_3 141·0; O_2 101·5; Cl_2 404·0.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	646·5	—
4	643·1	−8·5
8	639·7	8·5
12	636·3	8·5
16	633·1	8·0
20	629·9	8·0
24	626·2	8·2
29	622·4	8·4
33·5	618·8	8·0
38	615·3	7·8
42·5	611·7	8·0
47	608·2	7·8
51·5	604·8	7·6
56·5	601·1	7·4
62	597·0	7·5
67	593·4	7·2
72	590·0	6·8
78	586·3	6·2
84	582·9	5·7
92	579·0	4·9
102	577·3	1·7

Die Lichtabsorption bei Versuch 8 beträgt 18·6%, bei Versuch 9 54·5%. Die Menge des absorbierten Lichts in den beiden Versuchen verhält sich also wie 1 : 2·93, die Geschwindigkeit wie 2·9 : 8·3 = 1 : 2·83.

Somit ist sichergestellt, daß die durch die Druckabnahme charakterisierte Reaktion, das ist, wie durch die eingangs erwähnte Analyse gezeigt wurde, die Bildung von Dichloracetylchlorid, innerhalb der angegebenen Konzentrationsgrenzen durch die Gleichung beschrieben wird:

$$\frac{-dp}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[C_2HOCl_3]}{dt} = k \cdot [J_{\text{abs.}}].$$

Nun sollte, wenn lediglich Dichloracetylchlorid gebildet würde, die gesamte Druckabnahme der Hälfte des ursprünglich vorhandenen Trichloräthylens entsprechen. Es sollte ferner kein Chlor verbraucht werden und gegen Ende der Reaktion sollte kein Druckanstieg stattfinden.

Durch Analyse der Produkte nach Reaktionsende wurde festgestellt, daß bei Versuchen, die bei 75° C ausgeführt wurden, praktisch alles Chlor während des Versuchs erhalten blieb, daß bei 95° C etwa 5 bis 10 mm verbraucht waren, während bei 130° C bereits 50 mm und mehr durch Reaktion verschwunden waren. Aus diesem Grunde wurden die Versuche bei 95° C und tieferen Temperaturen ausgeführt. Der Chlorverbrauch spielt dann praktisch keine Rolle mehr.

Was die Druckabnahme anbetrifft, so wurde für sie stets ein geringerer Wert gefunden, als der alleinigen Bildung des Dichloracetylchlorids entspricht. Die gebildete Menge war je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Hoher Chlordruck und ein möglichst niederer Sauerstoffdruck begünstigen die Bildung des Dichloracetylchlorids. Die folgenden Versuche 10 bis 13 zeigen dies eindeutig. Im Versuch 13 z. B. erreicht die Druckverminderung fast den theoretischen Wert, den man für reine C_2HCl_3O-Bildung erwarten sollte. In diesem Falle wird das Trichloräthylen bis zu etwa 95% in diese Verbindung übergeführt, während bei den Versuchen mit weniger extremen Versuchsbedingungen nur rund 80% Dichloracetylchlorid gebildet werden.

Das Absinken der Geschwindigkeit und der Druckanstieg am Ende der Reaktion werden durch Sauerstoffüberschuß begünstigt. Dies deutet darauf hin, daß es sich um eine Oxydation handelt, und zwar offenbar um die Oxydation eines während der Reaktion ge-

Nr. 10. 95° C. C_2HCl_3 141·9; O_2 100·8; Cl_2 202·8.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}\cdot 10^1$
0	445·5	3·1	—
6	442·4	3·1	−5·2
13	438·9	6·6	5·0
20	435·3	10·2	5·1
27	429·8	13·7	5·0
34	426·4	17·1	4·9
42	422·6	20·9	4·8
50	418·8	24·7	4·8
59	414·7	28·8	4·6
68	410·7	32·8	4·5
78	406·5	37·0	4·2
88	402·3	41·2	4·2
99	398·0	45·5	3·9
112	392·9	50·6	3·9
125	388·2	55·3	3·6
140	383·6	59·9	3·1
155	381·0	62·5	−1·7
175	382·2	61·3	+0·6

Nr. 11. 95° C. C_2HCl_3 141·3; O_2 303·4; Cl_2 202·2.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}\cdot 10^1$
0	646·9	—	—
7	643·0	3·9	−5·6
14	639·1	7·8	5·6
21	635·4	11·5	5·3
28	631·8	15·1	5·1
36	628·1	18·8	4·7
45	623·9	23·0	4·7
54	619·9	27·0	4·4
64	615·8	31·9	4·1
74	611·7	35·2	4·1
86	607·3	39·6	3·7
99	602·9	44·0	3·4
112	598·3	48·6	3·5
125	594·7	52·2	2·8
138·5	593·2	53·7	−1·1
148·5	593·9	53·0	+0·7

Nr. 12. 95° C. C_2HCl_3 141·8; O_2 101·2; Cl_2 101·1.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}\cdot 10^1$
0	344·1	—	—
10	341·2	2·9	−2·9
20	338·2	5·9	3·0
31	334·9	9·2	3·0
42	331·6	12·5	3·0
53	328·4	15·7	2·9
64	325·5	18·6	2·7
75	322·7	21·4	2·55
90·5	318·8	25·3	2·5
113·5	313·0	31·1	2·5
130·5	308·9	35·2	2·4
152·5	303·9	40·2	2·3
170·5	299·8	44·3	2·3
188·5	296·1	48·0	2·1
206·5	292·8	51·3	1·9
225·5	289·0	54·3	1·6
240·5	287·1	56·2	1·3
259·5	286·6	56·7	−0·3
269·5	287·3	56·0	+0·7

Nr. 13. 95° C. C_2CHl_3 141·0; O_2 101·5; Cl_2 404·0.

$\Sigma\Delta t$	p_{total}	$\Sigma\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}\cdot 10^1$
0	646·5	—	—
4	643·1	3·4	−8·5
8	639·7	6·8	8·5
12	636·3	10·2	8·5
16	633·1	13·4	8·0
20	629·9	16·6	8·0
24·5	626·2	20·3	8·2
29	622·4	24·1	8·4
33·5	618·8	27·7	8·0
38	615·3	31·2	7·8
42·5	611·7	34·8	8·0
47	608·2	38·3	7·8
51·5	604·8	41·7	7·6
56·5	601·1	45·5	7·4
62	597·0	49·5	7·5
67	593·4	53·1	7·2
72	590·0	56·5	6·8
78	586·3	60·2	6·2
84	582·9	63·6	5·7
92	579·0	67·5	4·9
102	577·3	69·2	1·7

bildeten Produkts. Der Druckanstieg findet übrigens, wenn auch erheblich langsamer, im Dunkeln statt. Er beträgt durchschnittlich 2 bis 5 mm.

Da als Reaktionsprodukte stets geringe Mengen von Phosgen, Salzsäure und Kohlendioxyd gefunden werden, so läßt sich die für den Druckanstieg verantwortliche Reaktion möglicherweise durch folgende Bruttogleichung darstellen

$$C_2HCl_3 + \tfrac{3}{2}\,O_2 = CO_2 + HCl + COCl_2.$$

Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden sich entsprechende Versuche bei 75° und 95° C ausgeführt:

Nr. 14. 75° C. C_2HCl_3 71·3; O_2 102·3; Cl_2 404·7.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	578·3	—
6	574·2	−6·8
12	570·5	6·2
19	566·4	5·9
26	562·6	5·4
33	559·0	5·2
40	555·9	4·5
47	553·3	3·7
55	550·7	3·3
68	548·3	1·85
80	547·9	−0·33
92	548·4	+0·42.

Nr. 15. 75° C. C_2HCl_3 141·4; O_2 102·5; Cl_2 406·1.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	650·2	—
13	641·4	−6·8
20	636·7	6·7
27	632·0	6·7
34	627·5	6·4
41	623·2	6·2
49	618·9	5·4
58	614·3	5·1
68	609·3	5·0
81	603·7	4·3
96	598·3	3·6
112	593·8	2·8
132	590·7	1·55
146	590·3	−0·29
156	590·5	+0·2

Nr. 16. 95° C. C_2HCl_3 71·4; O_2 100·9; Cl_2 402·7.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	575·0	—
4	571·7	−8·2
8	568·4	8·2
12	565·3	7·8
22	557·2	8·1
27	553·4	7·6
32	549·6	7·6
37	546·0	7·2
42	542·4	7·2
47	539·8	−5·2
69	541·7	+1·1

Nr. 17. 95° C. C_2HCl_3 141·9; O_2 101·5; Cl_2 404·0.

$\Sigma \Delta t$	p_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot 10^1$
0	646·5	—
4	643·1	−8·5
8	639·7	8·5
12	636·3	8·5
16	633·1	8·0
20	629·9	8·0
24·5	626·1	8·2
29	622·3	8·4
33·5	618·7	8·0
38	615·2	7·8
42·5	611·6	8·0
47	608·1	7·8
51·5	604·7	7·6
56·5	601·0	7·4
62·0	596·9	7·5
67	593·3	7·2
72	589·9	6·8
78	586·2	6·2
84	582·8	5·7
92	578·9	4·9
102	577·2	1·7

Der Temperaturkoeffizient läßt sich wegen der eingangs erwähnten Nebenreaktionen, zumal sich bei 75° C auch bei hohen Chlordrucken die druckerhöhend wirkende Oxydation störend bemerkbar macht, nicht sehr genau bestimmen. Aus den angegebenen Versuchen folgt:

$$T \cdot K = \sqrt{\frac{8{\cdot}3}{6{\cdot}6}} = 1{\cdot}12$$

je 10° Temperaturerhöhung.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Für die photochemische Chlorierung des Trichloräthylens gilt das folgende Schema[1]):

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl \quad (1)$$

$$Cl + C_2HCl_3 = C_2HCl_4 \quad (2)$$

$$C_2HCl_4 + Cl_2 = C_2HCl_5 + Cl \quad (3)$$

$$C_2HCl_4 + C_2HCl_4 = C_2HCl_5 + C_2HCl_3. \quad (4)$$

Diese Reaktionsfolge führt zu dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{+d[C_2HCl_5]}{dt} = k \cdot [J_{\text{abs.}}]^{1/2} [Cl_2]^1,$$

wobei

$$k = k_3 / \sqrt{k_4}.$$

Gleichung (1) und (2) des obigen Schemas gelten auch für die hier untersuchte sensibilisierte Oxydation. Da die Chlorierung durch Sauerstoff unterdrückt wird, so muß an Stelle von Reaktion (3) eine Reaktion des Radikals mit Sauerstoff treten. Diese führt wahrscheinlich zur Bildung eines Peroxyds[2]):

$$C_2HCl_4 + O_2 \rightarrow C_2HCl_4O_2. \quad (3')$$

Das Peroxyd zerfällt weiter unter Bildung des Dichloracetylchlorids und eines Kettenträgers, möglicherweise ClO. Dieses liefert mit einem weiteren Molekül Trichloräthylen Dichloracetylchlorid unter Rückbildung eines Cl-Atoms, das die Kette fortsetzt.

Zu dem gleichen Resultat kommt man, wenn man das Peroxyd direkt mit einem Trichloräthylenmolekül reagieren läßt. Das liefert 2 Moleküle Dichloracetylchlorid und 1 Cl-Atom.

Da nach Reaktion (2) jedes Cl-Atom mit dem C_2HCl_3 reagiert und nach Reaktion (3′) jedes C_2HCl_4-Radikal mit Sauerstoff, so ist es verständlich, daß oberhalb einer gewissen Grenze die Konzentrationen des C_2HCl_3 und des O_2 nicht in der Geschwindigkeitsgleichung er-

[1]) Müller, K. L. und Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 455.
[2]) Brenschede, W. und Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 257.

scheinen. Um zu der experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgleichung zu gelangen, muß man lediglich verlangen, daß der Kettenträger nach einer Reaktion erster Ordnung verschwindet.

Es wäre noch die zur Druckerhöhung führende Oxydation zu erklären, die sich besonders gegen Ende der Reaktion störend bemerkbar macht. Mit Sicherheit lassen sich hierüber keine Aussagen machen. Eine Deutungsmöglichkeit wäre etwa die folgende: Das Peroxyd $C_2HCl_3O_2$ kann auf zwei Wegen zerfallen. Beide Male soll ClO abgespaltet werden, doch stammt in einem Fall das Cl- und das O-Atom vom gleichen C-Atom, während es im anderen Falle nicht der Fall sein soll:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{cc} Cl & O \\ HC - & CCl \\ Cl & Cl \end{array}\!\!\begin{array}{c} \diagdown \\ O \\ \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cc} Cl & O \\ HC - & C \\ Cl & Cl \end{array} + ClO,$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{cc} & O \\ Cl & \quad O \\ HC - & CCl \\ Cl & Cl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & O & \\ HC & - & CCl \\ Cl & & Cl \end{array} + ClO.$$

Die Produkte wären Dichloracetylchlorid und Trichloräthylenoxyd. Das letztere reichert sich während der Reaktion an und wird weiter zu Kohlendioxyd, Salzsäure und Phosgen oxydiert:

$$\text{III.}\quad C_2HCl_3 + \tfrac{3}{2}O_2 = CO_2 + HCl + COCl_2.$$

Um den Einfluß des Chlors und Sauerstoffs zu erklären, muß verlangt werden, daß Zerfall nach I durch Chlor, Zerfall nach II durch Sauerstoff begünstigt werden, oder, was auf die gleiche Wirkung herauskommt, das Trichloräthylenoxyd kann durch Stoß mit Chlor in Dichloracetylchlorid umgelagert werden, während es durch Stoß mit Sauerstoff weiter oxydiert wird.

Welcher Reaktion der sehr kleine Temperaturkoeffizient, dem eine Aktivierungswärme von 2·7 kcal entspricht, zuzordnen ist, läßt sich nicht angeben.

Erwähnt soll noch werden, daß CARRICO und DICKINSON[1]) gefunden haben, daß bei der sensibilisierten Oxydation des Tetrachloräthylens zu etwa 80 % Trichloracetylchlorid entsteht.

[1]) DICKINSON, R. C. und CARRICO, J. L., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1473.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Juli 1937.

Über die chemische Reaktion als ein intramolekulares Diffusionsphänomen aufgefaßt. II.

Von

J. A. Christiansen.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 7. 37.)

Es wird die in einer vorhergehenden Abhandlung[1]) aufgestellte Differentialgleichung für die „innere Aktivität" eines Atoms in einem Molekül integriert. Es wird dabei ein Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante gefunden.

Es wird gezeigt, daß man die wohlbekannte lineare Abhängigkeit zwischen Aktivierungswärme und Häufigkeitsexponent durch den erwähnten Ausdruck in Verbindung mit der folgenden Annahme erklären kann: Die bei der Reaktion verschobene Partikel hat ein elektrisches Moment. In der Nähe der instabilen Gleichgewichtslage im Molekül, d. h. in der Nähe des Potentialmaximums, ist das Feld so schwach, daß man den Debyeschen Ausdruck für das mittlere Moment der Partikel anwenden darf. Oder mit anderen Worten, der Momentenpfeil der Partikel nimmt wegen der Temperaturbewegung alle Richtungen mit fast gleicher Wahrscheinlichkeit ein, nur mit einer kleinen Bevorzugung der Richtungen, in denen die elektrische Energie am kleinsten ist.

§ 1. Diese Abhandlung soll als die Fortsetzung einer früheren[1]) betrachtet werden. Letztere wird im folgenden mit I bezeichnet, und bezüglich der Bedeutung der angewandten Symbole wird auf diese verwiesen. Für die Größe y sei hier die Bezeichnung „innere Aktivität" vorgeschlagen, denn sie teilt mit der thermodynamischen Aktivität die Eigenschaft, daß wenn und nur wenn sie überall in einem gewissen Bereich der Ortskoordinaten konstant ist, thermodynamisches Gleichgewicht innerhalb dieses Bereiches herrscht.

Es handelt sich jetzt darum, die in I aufgestellte Differentialgleichung

$$D(y'' - V'y') = \dot{y} \tag{1}$$

zu lösen. Dazu muß V als Funktion von x gegeben sein. Wir wollen die zu erwartenden Verhältnisse so gut wie möglich dadurch nachbilden, daß wir annehmen, daß die Potentialkurve aus drei Parabelbogen besteht (siehe Fig. 1). Der Einfachheit halber wurde die Kurve symmetrisch gezeichnet. Dies ist aber für die Rechnung nicht wesentlich, wir hätten ebenso gut den zwei äußeren Parabeln verschiedene

1) Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 145.

Form und Tiefe geben können. Doch muß natürlich sowohl das Potential wie die Kraft stetig verlaufen, d. h. die Potentialkurve darf weder Sprünge noch Knickpunkte aufzeigen. Die zwei äußeren Parabeln mögen die Gleichungen haben:

$$V = (x + l)^2 / 4a \quad \text{bzw.} \quad V = (x - l)^2 / 4a$$

und die mittlere die Gleichung $V = V_m - x^2/4b$. Stellt man die zwei eben erwähnten Forderungen auf, so ergibt sich unschwer

$$V_m = l^2 / 4(a + b).$$

Es ist nun ohne Rechnung klar, daß die überwiegende Mehrzahl der Partikeln sich in der Nähe von $x = -l$ und $x = +l$ befinden werden, und der Fall wird dem folgenden Fall weitgehend analog sein: Zwei

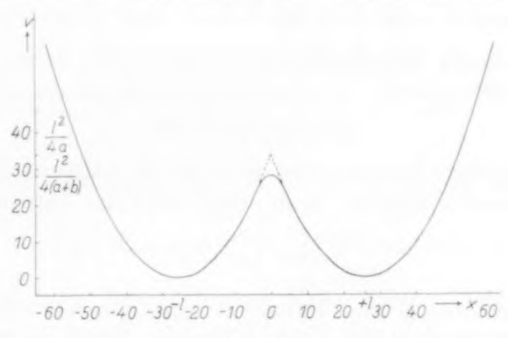


Fig. 1.

Behälter sind mit Lösungen etwas verschiedener Konzentration gefüllt und durch ein verhältnismäßig enges Rohr verbunden. Es wird sich dann im Rohre nach einiger Zeit ein fast stationäres Konzentrationsgefälle einstellen, d. h. die Konzentrationen an den verschiedenen Stellen des Rohres werden zeitlich fast konstant. Man sagt ausdrücklich fast konstant, denn bei endlicher Größe der zwei Behälter wird deren Konzentrationsunterschied sich selbstverständlich nach und nach ausgleichen. Wenn man aber annimmt, daß die Konzentrationen in den Behältern zu irgendeiner Zeit gegeben sind, und dann so rechnet, als ob die Konzentrationen im Rohre stationär wären, begeht man offenbar einen Fehler, der verschwindend klein wird, wenn die Zeit der Einstellung des stationären Zustandes im Rohre gegen die Zeit der Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes im ganzen System verschwindet. Es ist nun ohne Rechnung klar, daß diese Voraussetzung im Falle einer chemischen Reaktion mit meßbarer Geschwin-

digkeit erfüllt ist, und überdies ergibt die vollständige Lösung der partiellen Differentialgleichung (1), daß die Größenordnungen der zwei erwähnten Zeiten im Verhältnis e^{-V_m} zueinander stehen. Wir können uns daher auf die Lösung für den stationären Fall beschränken, d. h. wir setzen $\dot{y} = 0$, und die zu lösende Differentialgleichung wird

$$D(y'' - V'y') = 0. \tag{2}$$

Es ist klar, daß $y =$ constans immer die eine Lösung darstellt. Die zweite Lösung ist dagegen von V' abhängig. Je nach dem angenommenen Potentialverlauf wird die Gleichung:

Im Bereich von $-\infty$ bis $-x_0$[1]: $2ay'' - (x+l)y' = 0.$ (I)

Im Bereich von $-x_0$ bis $+x_0$: $2by'' + xy' = 0.$ (II)

Im Bereich von $+x_0$ bis $+\infty$: $2ay'' - (x-l)y' = 0.$ (III)

Die zweite Lösung der Gleichung (I) bzw. (III) wird

$$y = \int^{x} e^{+(x \pm l)^2/4a} dx.$$

In der allgemeinen Lösung muß aber der Koeffizient dieser Lösung gleich Null gesetzt werden, denn sonst wird das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} y e^{-V} dx,$$

das die totale Anzahl von Partikeln repräsentiert, offenbar keinen endlichen Grenzwert haben. Im mittleren Bereich (II) wird die zweite Lösung von der Form

$$y = \int^{x} e^{-x^2/4b} dx$$

und die allgemeine Lösung also

$$y = A + B\int_{-\infty}^{x} e^{-x^2/4b} dx, \tag{3}$$

wo A und B Konstanten sind. Diese Lösung läßt sich aber für den ganzen Bereich von $-\infty$ bis $+\infty$ anwenden. Denn außerhalb des mittleren Bereiches konvergiert das Integral sehr schnell für negative bzw. positive Werte von x gegen Null bzw. gegen die Konstante $\sqrt{4\pi b}$, wird also jedenfalls konstant.

Die Form der ganzen y-Kurve ist in Fig. 2 angegeben. Um die zwei Konstanten A und B zu bestimmen, benutzen wir unsere Kennt-

[1]) Mit $\pm x_0$ bezeichnen wir die zwei Stellen, wo die mittlere Potentialkurve in die zwei äußeren übergeht. Es ist $x_0 = l \cdot (b/a + b)$.

nis der momentanen Verteilung der Moleküle auf die zwei Formen. Der Kürze wegen bezeichnen wir die Moleküle, deren bewegliche Partikeln negative bzw. positive Abzissen haben, als Links- bzw.

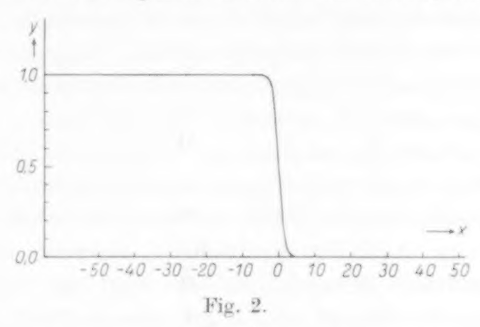


Fig. 2.

Rechtsmoleküle und nehmen an, daß die Anzahl der Rechtsmoleküle zur Zeit der Messung verschwindend ist[1]). Daraus ergibt sich sofort

$$A + B\sqrt{4\pi b} = 0. \tag{4}$$

Die Anzahl der Linksmoleküle sei gleich N und es muß dann sein

$$N = \int_{-\infty}^{0} y\, e^{-V} dx = A \int_{-\infty}^{0} e^{-(x+l)^2/4a} dx = A\sqrt{4\pi a}; \tag{5}$$

denn nur Partikeln, deren x in der Nähe von $-l$ liegt, geben einen Beitrag zu dem Integral, und wir können also ohne wesentliche Fehler die Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken. Es wird also

$$y = N\left[\frac{1}{\sqrt{4\pi a}} - \frac{1}{4\pi\sqrt{ab}} \int_{-\infty}^{x} e^{-x^2/4b} dx\right]. \tag{6}$$

Wir suchen nun die Strömungsintensität s im mittleren Bereich, und es ist dann die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $k = s/N$. Nach (14) von Abhandlung I ist $s = -D\varphi^{-1}y'$ und nach Annahme

$$\varphi^{-1} = e^{-V} = e^{-V_m} \cdot e^{+x^2/4b}.$$

Es ergibt sich also

$$k = D/4\pi\sqrt{ab} \cdot e^{-V_m}$$

oder, da $V_m = l^2/4(a+b)$

$$k = \frac{D}{4\pi\sqrt{ab}}\, e^{-l^2/4(a+b)}. \tag{7}$$

---

1) Die Rechnung läßt sich ohne Schwierigkeiten auf den Fall erweitern, daß y für nicht ganz kleine positive Werte von x gleich einer dritten Konstante C ist. Das Resultat ist auf S. 380 angegeben.

Daß der Ausdruck von der gewöhnlichen (ARRHENIUSschen) Form ist, ist unmittelbar einleuchtend, wenn man annehmen darf, daß die Summe $a+b$ der absoluten Temperatur proportional ist. Es wird aber im folgenden gezeigt, daß wir zwar annehmen müssen, daß a der absoluten Temperatur proportional ist. Dagegen deuten die experimentellen Ergebnisse darauf, daß b oft dem Quadrat der absoluten Temperatur proportional zu setzen ist, und dieses läßt sich auch theoretisch erklären. Im allgemeinen müssen wir also sagen, daß b nicht notwendigerweise proportional der Temperatur ist.

Für die dimensionslose Größe V_m werde ich in dieser Abhandlung die Bezeichnung Aktivierungsexponent benutzen. Der vor der Exponentialfunktion stehende Faktor wird oft mit dem Worte „Aktionskonstante" bezeichnet. Gegen dieses Wort kann man aber einwenden erstens, daß es nichts mit einer „Wirkung" im physikalischen Sinne des Wortes zu tun hat, und zweitens, daß es dem Wort „Aktivierung" etwas zu ähnlich scheint. Ich möchte daher vorschlagen, daß man statt dessen das Wort Häufigkeitsfaktor anwendet (oder vielleicht Frequenzfaktor), woraus unmittelbar folgt, daß die reziproke Zeit in seine Definition eingeht. Da sein Logarithmus oft in den Rechnungen auftreten wird, könnte man vielleicht für diesen das Wort Häufigkeitsexponent oder Frequenzexponent einführen.

Die ideale Auswertung des Ausdruckes wäre natürlich die Benutzung zur Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dazu muß erstens die Form der Potentialkurve bekannt sein, d. h. wir verlangen, daß die Größen a, l und b bekannt sein sollen. Da nun das Studium solcher Potentialkurven mit Hilfe spektroskopischer Beobachtungen und deren theoretische Auswertung in den letzten Jahren bekanntlich sehr große Fortschritte gemacht hat, darf man wohl sagen, daß es prinzipiell zulässig ist, ihren Verlauf als bekannt vorauszusetzen. Zur Charakterisierung der Kurve haben wir nur drei Konstanten eingeführt. Es ist aber eine Frage, ob nicht schon dies eine ganz gute Näherung ist. Da wir in der Nähe des Potentialminimums Proportionalität des Potentials mit x^2 angenommen haben, haben wir damit die in der Molekularphysik ganz allgemein angewendete Annahme von quasielastischer Bindung der Partikeln eingeführt und a läßt sich direkt aus dem Spektrum und der Temperatur bestimmen. Der Abstand zwischen Maximum und Minimum der Potentialkurve, l, und die Krümmung der Kurve bei $x=0$, die dem

b umgekehrt proportional ist, wären wohl auch, bei genügender Kenntnis des Spektrums, bestimmbar, und mit diesen drei Größen ist schon fast alles, was wir für die Lösung des Problems brauchen, erschöpft. Denn bei der Ausführung der zwei Integrationen, die zur Konstantenbestimmung nötig waren, haben wir ganz überwiegend den Verlauf der Potentialkurve in der Umgebung des Maximums und des Minimums gebraucht, was aus dem wohlbekannten Verlauf des Integranden direkt folgt. Die Näherung ist daher besser, als man vielleicht von vornherein hätte glauben sollen, denn daß man den Potentialverlauf in der Nähe des Maximums und des Minimums mit Hilfe von Parabelbögen darstellen kann, ist ja klar.

Die Schwierigkeit liegt also viel mehr in der Forderung einer genauen Kenntnis des Spektrums als in der Zuverlässigkeit der eingeführten Näherungen.

Statt den Verlauf der Potentialkurve aus dem Spektrum zu bestimmen, besteht bekanntlich jedenfalls prinzipiell auch die Möglichkeit, daß man mit Hilfe der Quantenmechanik den gesuchten Verlauf bestimmt. Wohlbekannt ist auch, daß solche Berechnungen in vereinzelten Fällen schon durchgeführt sind[1]); kurz l, a und b können wir als prinzipiell bekannt betrachten.

Dagegen ist es bisher nicht gelungen, die Zahlenwerte von D anzugeben. Es läßt sich zur Zeit nur so viel sagen, daß D von der Größenordnung h/m ist, denn dies stimmt mit den Experimenten überein. Überlegungen, die aber nicht genügend gesichert sind, haben mich zu der Annahme $D = h/4\pi m$ geführt. Von dieser Annahme werde ich im folgenden nur insofern Gebrauch machen, daß ich D als eine für die betreffende Reaktion charakteristische Konstante betrachte, und zwar so, daß D nunmehr durch die Art der bewegten Partikel gegeben sein soll.

Es ist wichtig, daß in der Formel nicht nur die Größen l und a, sondern auch die Größe b, die die Breite des Potentialberges darstellt, eingehen.

Außerdem sei darauf aufmerksam gemacht, daß zur Bestimmung der Geschwindigkeit die vier Größen D, l, a und b notwendig sind. Von diesen kommt D nicht im Gleichgewichtsausdruck vor. Wird nämlich die obige Berechnung der Geschwindigkeit auf den Fall er-

[1]) Siehe die Arbeiten von: POLANYI, M. und EYRING, H., Z. physik. Chem. (B) 12 (1931) 279 und das Buch: POLANYI, M., Atomic reactions. London 1932.

weitert, daß beide Formen in endlicher Menge zugegen sind, so bekommen wir für die Geschwindigkeit von links nach rechts

$$s = \frac{D}{4\pi\sqrt{b}}\left[\frac{N_1}{\sqrt{a_1}}\, e^{-l_1^2/4\,(a_1+b)} - \frac{N_2}{\sqrt{a_2}}\, e^{-l_2^2/4\,(a_2+b)}\right]. \tag{8}$$

Es wurde hier angenommen, daß das Kraftfeld unsymmetrisch ist, jedoch so, daß der Verlauf in der Nähe des Maximums stets durch $V = V_m - x^2/4b$ ausgedrückt werden kann und daher in dieser Gegend symmetrisch ist. Da die den beiden Kurventeilen gemeinsame Größe $1/4b$ nur die Krümmung der Kurve in der Nähe des Maximums darstellen soll, ist die Annahme in der gewünschten Näherung sicher zulässig.

Die Gleichgewichtskonstante bekommen wir, indem wir $s = 0$ setzen, zu

$$\left(\frac{N_2}{N_1}\right)_{\text{Gleichgew.}} = K = \frac{k_+}{k_-} = \sqrt{\frac{a_2}{a_1}} \cdot e^{-l_1^2/4\,(a_1+b) + l_2^2/4\,(a_2+b)}. \tag{9}$$

§ 2. Wir wollen jetzt die Theorie mit der Erfahrung vergleichen. Da, wie gesagt, die theoretische Berechnung von D bisher nicht durchgeführt werden konnte, handelt es sich nur darum, etwaige empirisch gefundene Relationen zwischen Häufigkeitsfaktor H und Aktivierungsexponent V_m zu vergleichen. Es war ja

$$k = H e^{-V_m}.$$

Man hat nun die folgende qualitative Regel für den Zusammenhang zwischen H und V_m gefunden: Für eine Reihe ähnlicher Reaktionen variieren H und V_m immer im gleichen Sinne, und zwar so, daß relativ kleine Veränderungen in V_m von relativ großen Veränderungen in H begleitet sind. Man könnte daher versucht sein, anzunehmen, daß in einer solchen Reihe D, a und l konstant und nur b veränderlich sei. Wenn dann b klein gegen a wäre, bekäme man das gesuchte Resultat. Es ist ja aber

$$a\,b = \frac{D^2}{16\,\pi^2}\,\frac{1}{H^2} \quad \text{und} \quad a + b = \frac{l^2}{4\,V_m}.$$

Eliminiert man b, bekommt man

$$a + \frac{1}{a}\,\frac{D^2}{16\,\pi^2}\cdot\frac{1}{H^2} = \frac{l^2}{4\,V_m}$$

oder mit andern Worten $1/V_m$ soll eine lineare Funktion von $1/H^2$ sein. Einsetzen der empirisch gefundenen Werte lehrt aber sofort, daß eine solche Beziehung gar nicht besteht. Dagegen weiß man[1],

[1] Siehe z. B.: SYRKIN, J. K., Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931) 28 und SCHWAB, G.-M., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 406. Zusammenstellung und Diskussion dieser und verwandter Resultate besonders bei M. G. EVANS und M. POLANYI (Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1334.

daß eine lineare Relation zwischen Häufigkeitsexponent ($=\log_{10} H$) und Aktivierungszahl V besteht, indem für eine Reihe von einander ähnlichen Reaktionen

$$\log H = \log H_0 + \alpha V,$$

wo αV unabhängig von der Temperatur ist. Da V gleich q/RT ist, wo q die von der Temperatur unabhängige, oder fast unabhängige, Aktivierungswärme ist, muß also $\alpha = \beta T$ sein, wo β unabhängig von der Temperatur ist, d. h. $\alpha V = \beta q/R$.

Einsetzen in die Formel

$$k = H e^{-V}$$

gibt sofort

$$k = H_0 e^{\alpha V} \cdot e^{-V}.$$

Andererseits fanden wir, mit einer leichten Umformung von (7):

$$k = D/4\pi\sqrt{ab}\, e^{l^2/4a \cdot b/(b+a)} \cdot e^{-l^2/4a}.$$

Wenn b wesentlich kleiner als a ist, können wir in dieser Formel $b/(a+b)$ durch b/a ersetzen. Wird endlich $\alpha = b/a$ gesetzt, so werden die zwei Ausdrücke offenbar fast identisch. Genau identisch werden sie nicht, denn wegen a und b ist $D/\sqrt{ab}$ eine Temperaturfunktion, während man, bei der Berechnung von H mit Hilfe der Versuche Unabhängigkeit von der Temperatur angenommen hat. Der Unterschied ist aber wegen der relativ kleinen Temperaturintervalle für unsere Betrachtungen unwesentlich. Dagegen ist es wesentlich, daß wir, um Übereinstimmung zu erreichen, annehmen müssen, daß $b/a = \alpha = \beta T$ ist, wo β unabhängig von der Temperatur und, für eine Reihe ähnlicher Reaktionen, konstant ist. Werden daher alle temperaturunabhängigen Konstanten zusammengezogen, so gibt der Vergleich zwischen unserer Theorie und der Erfahrung einen Ausdruck der Form:

$$k = H_3 T^{-3/2} e^{\beta A} e^{-A/T}.$$

Die Bezeichnung H_3 wurde gewählt, um anzudeuten, daß es sich noch um eine Art von Häufigkeitsfaktor handelt. Sie ist aber numerisch und dimensionell von den früheren H und H_0 verschieden. Der Exponent $-3/2$ kommt daher, daß a der absoluten Temperatur proportional ist (siehe unten), und wie gesagt, b/a proportional der Temperatur ist.

Der Ausdruck scheint auch für die Gleichgewichtslehre bedeutungsvoll werden zu können. Denn EVANS und POLANYI haben in der vorher zitierten Abhandlung gezeigt, daß, wenn man die Gleichgewichtskonstante auf die Form

$$K = H \cdot e^{-A/T}$$

bringt, man auch für diese findet, daß

$$\log H = \log H_0 + \alpha A.$$

Unsere Gleichgewichtsformel wird lauten:

$$\log K = \log H + \alpha_1 A_1 - \alpha_2 A_2 - (A_1 - A_2)/T,$$

und sie stimmt, wenn α_1 und α_2 einigermaßen gleich sind (was ganz plausibel ist) mit dem Befund von EVANS und POLANYI überein.

Versuch zu einer molekulartheoretischen Deutung.

§ 3. Wir wollen jetzt versuchen, eine Deutung der oben gefundenen eigentümlichen Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der zwei Konstanten b und a zu finden. Dazu ist es praktisch, etwas näher auf deren Bedeutung einzugehen. Wir haben oben angenommen, daß die Bindung der beweglichen Partikel in der Nähe der Gleichgewichtslage quasielastisch ist, d. h. wir setzen die Kraft K_x nach der x-Richtung gleich $-p_1(l+x)$. Die potentielle Energie U in der Nähe der Gleichgewichtslage wird also gleich $^1/_2 p_1(l+x)^2$. Da wir andererseits $U/RT = V = (l+x)^2/4a$ gesetzt haben, ergibt sich, daß $2a p_1 = RT$ oder in Worten: $1/2a$ ist die durch RT dividierte Kraftkonstante p_1. Sei die Kraft in der Nähe vom Maximum analogerweise $K_x = p_2 x$, so wird in dieser Gegend

$$U = U_m - {}^1/_2\, p_2 x^2,$$

also

$$V = V_m - x^2/4b = V_m - p_2 x^2/2RT,$$

d. h. $1/2b$ ist die durch RT dividierte Kraftkonstante p_2. Wenn also b/a der absoluten Temperatur proportional sein soll, muß dasselbe von p_1/p_2 gelten. p_1 muß aber von der Temperatur unabhängig sein. Dies ist wohlbekannt und kann z. B. damit begründet werden, daß die Spektrallinien (die zu den Atomschwingungen gehören) zwar ihre Intensität, nicht aber ihre Lage mit der Temperatur verändern. Es folgt also, daß p_2 der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein muß, oder daß die obige negative Zusatzgröße $x^2/4b$ der Temperaturquadrat umgekehrt proportional sein muß. Das Auftreten von $1/T$ in der Kraftkonstante legt nun den Gedanken nahe, daß der Effekt von einem im Molekularfelde drehbaren Dipol herrührt. Von vornherein hat man die Wahl zwischen einem elektrischen und einem magnetischen Dipol. Wegen der Kleinheit der magnetischen Kräfte scheidet aber die letztere Möglichkeit, wie eine Überschlagsrechnung lehrt, vollständig aus, und es bleibt nur die Annahme eines elektrischen Dipols.

Um nun die Sache zu veranschaulichen, wollen wir ein Beispiel nehmen: Eine organische Säure habe die Konstitution

$$R-C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Der *OH*-Wasserstoff ist aber nach allen unseren Erfahrungen beweglich, er kann von dem einen nach dem anderen Sauerstoff wandern. Wir können also annehmen, daß zwei ,,Potentialmulden" vorhanden sind, je eine in der Nähe der zwei Sauerstoffatome, und zwar so, daß sie symmetrisch zu einer Geraden liegen, die durch das Kohlenstoffatom geht und auf der Verbindungslinie der zwei Sauerstoffe senkrecht steht. Die Mulden sind offenbar durch einen Paß getrennt, und die Überschreitung des Passes bedeutet die zu betrachtende chemische Reaktion:

$$R-C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} \rightarrow R-C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown O \end{matrix}$$

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, erstens, daß es gar nicht sicher ist, daß gerade dieses Beispiel als Modell geeignet ist. Z. B. ist es möglich oder vielleicht wahrscheinlich, daß gerade in diesem Falle die zwei Mulden zu einer verschmolzen sind, und zweitens, daß es gewiß eine sehr grobe Näherung ist, wenn man von der Bewegung allein des Wasserstoffatoms im Molekül spricht. Ohne jeden Zweifel findet nämlich bei der Verschiebung eine Umgruppierung der ganzen Elektronenwolke des Moleküls statt. Zu einer Illustration des Gedankenganges ist aber das Beispiel gut genug.

Wir denken uns nun, daß das Wasserstoffatom Dipoleigenschaften hat. Dies ist eine neue Forderung, die nicht immer erfüllt ist. Ob sie in einem bestimmten Fall erfüllt ist, ist eine Frage der Molekular-(Quanten-)mechanik, auf die wir nicht näher eingehen wollen. Es sei nur bemerkt, daß Dipoleigenschaften eines Atoms als notwendige Konsequenz das Auftreten des Starkeffekts hat. Da wir nur bestrebt sind, das Phänomen in den allergröbsten Zügen zu veranschaulichen, wollen wir annehmen, daß das bewegliche Partikel wirklich ein Dipolmoment hat, und bemerken gleichzeitig, daß dies eine für die hier versuchte Erklärung notwendige Vorbedingung ist.

Wenn ein solcher Dipol mit dem Dipolmoment μ sich in einem Felde von der Stärke F befindet, ist nach P. Debye[1]) seine mittlere

---

[1]) Siehe z. B.: Polare Molekeln. Leipzig 1929.

potentielle Energie von der Temperatur abhängig, und zwar hat sie die Größe $-\frac{\mu^2}{3\,RT}F^2$. Es ist dabei eine Voraussetzung, daß $\mu F/RT$ nicht zu groß ist[1]). Aus der Fig. 7[2]) ist ersichtlich, daß die Näherung bei $\mu F/RT = 1$ noch ganz gut ist, und daß sogar bei $\mu F/RT = 2$ die Abweichung nicht unerträglich ist, nämlich etwa 25% des Betrages. Dasselbe ergibt sich selbstverständlich aus der Reihenentwicklung der Langevin-Funktion[2]).

Wir setzen jetzt voraus, daß μ bekannt und von der Größenordnung 10^{-18} (in e.s.E.) ist, und versuchen die Feldstärke in der Nähe der Mittellage zwischen den zwei Sauerstoffatomen zu schätzen. Die Feldstärke stammt teilweise von dem Sauerstoffatom 1 und teilweise von dem Sauerstoffatom 2. Da die Kräfte einander entgegengesetzt sind, muß wegen der Symmetrie die resultierende Feldstärke in der Mitte, d. h. bei $x = 0$, $F = F_{20} - F_{10} = 0$ sein, wo die Komponenten beide positiv zu nehmen sind. Bei kleinen Werten von x ist F_2 etwas größer: $F_2 = F_{10} + xF'_{10}$ und F_1 ebensoviel kleiner. Die Differenz wird also $F = 2xF'_{10}$. Wir haben dabei das Feld als rein additiv betrachtet, also von eventuellen Wechselwirkungen abgesehen. Die potentielle Energie wird also $-\frac{4\,\mu^2}{3\,RT}(F'_{10})^2 \cdot x^2$ und die durch RT dividierte Energie wird $-\frac{4\,\mu^2}{3\,R^2T^2}(F'_{10})^2 \cdot x^2$. Andererseits haben wir früher $V = V_m - x^2/4b$ gesetzt, und es wird daher $4b = \frac{3}{4}\,\frac{R^2T^2}{\mu^2} \cdot \frac{1}{(F'_{10})^2}$. Wir haben nun oben gefordert, daß $\mu F/RT$ nicht zu groß sein darf. Aber diese Forderung ist sozusagen automatisch erfüllt, denn wir brauchen nur b für die Berechnung des Integrals $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/4b}\,dx$, und die weitaus größten Beiträge dazu kommen von dem Bereich, der durch $x^2 \leqq 4b$ definiert ist.

Dagegen ist es notwendig, eine numerische Schätzung auszuführen, um nachzusehen, ob b von der richtigen Größenordnung wird. Einerseits darf nämlich b nicht größer als a sein, denn in diesem Falle bekäme man sehr beträchtliche Abweichungen des Ausdruckes (7) von der Arrheniusschen Form, und solche sind jedenfalls selten. Andererseits darf b auch nicht verschwindend klein gegen a sein, denn dann würde man die zu erklärende Erscheinung überhaupt nicht beobachten können.

[1]) Siehe auch die Bemerkung am Schluß dieser Abhandlung. [2]) Siehe z. B.: „Polare Molekeln“. Leipzig 1929.

F'_{10} läßt sich schätzen, wenn wir annehmen dürfen, daß das Feld von ähnlicher Stärke ist wie in der Nähe eines Wasserstoffatoms im Normalzustand (NB! In unserem Fall wird ja das Feld von einem Sauerstoffatom erregt). Die Quantentheorie gibt für den Normalzustand des Wasserstoffatoms[1])

$$2F'_{10} \approx \frac{\varepsilon}{a_0^2} e^{-r/a_0}$$

wo ε die Elementarladung und $a_0 = h^2/8\pi^2 m_0 \varepsilon^2$ der halbe nach BOHR berechnete Radius der Elektronenbahn ist. a_0 hat den Wert $2{\cdot}7 \cdot 10^{-9}$ cm. r ist der Abstand vom Kern des felderregenden Atoms bis zu der betreffenden Stelle, hier also bis $x = 0$. RT können wir bei gewöhnlicher Temperatur gleich $4 \cdot 10^{-14}$ setzen und man findet dann für die Länge $2\sqrt{b}$

$$2\sqrt{b} \approx 2{\cdot}7 \cdot 10^{-12} \cdot e^{r/a_0}\ \text{cm}.$$

Ist $r/a_0 = 5$, d. h. $r = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ cm, so wird

$$2\sqrt{b} \approx 4 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}.$$

Die Schätzung von $2\sqrt{a}$ ist viel einfacher, denn die Kraftkonstante p_1 wurde in vielen Fällen aus den Atomschwingungsspektren berechnet und hat gewöhnlich die Größenordnung 10^5 dyn/cm. Es wird also $4a = 2RT/p_1 \approx 8 \cdot 10^{-19}\ \text{cm}^2$ oder $2\sqrt{a} \approx 9 \cdot 10^{-10}$ cm. Es ist somit ersichtlich, daß die zu erwartenden Größenordnungen von a und b wirklich gleich sind.

Wir wollen endlich noch eine Überschlagrechnung ausführen. Der Ausdruck $l^2/4a = p_1 l^2/2RT$ ist offenbar ein Produkt dreier Faktoren von wesentlich verschiedener Art. RT ist die charakteristische thermodynamische (oder molekularstatistische) Größe. Die Kraftkonstante p_1 ist als eine molekularmechanische Größe zu bezeichnen und endlich ist l, der halbe Abstand der zwei Potentialmulden, eine molekulargeometrische Größe. Es hat ein gewisses Interesse nachzusehen, wie groß eigentlich der Abstand $2l$ wird: Man weiß aus Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten und deren Temperaturkoeffizienten, daß $q/RT = l^2/4a$ oft eine Zahl in der Gegend um 25 ist. Es ist also

$$l/2\sqrt{a} \approx 5 \quad \text{oder} \quad 2l \approx 1 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Es sei bemerkt, daß l und der oben eingeführte Abstand r verschiedene Bedeutung haben, denn $2l$ ist, wie gesagt, der Abstand zwischen den

[1]) Der Ausdruck gilt unter der Voraussetzung, daß $1/ra_0$ und $1/r^2$ gegen $1/2a_0^2$ vernachlässigt werden können.

zwei Potentialmulden, d. h. der Abstand zwischen den zwei Gleichgewichtslagen der beweglichen Partikel, in unserem Beispiel des Wasserstoffatoms. Dagegen ist $2r$ der Abstand zwischen den zwei festen, felderregenden Atomen, in unserem Beispiel zwischen den zwei Sauerstoffatomen.

Die Schätzungen haben also gezeigt, daß das ganze Bild einer chemischen Reaktion, das selbstverständlich viele Züge mit früheren von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Auffassungen[1]) gemeinsam hat, zu vernünftigen Konsequenzen führt, und daß insbesondere die hier gegebene, soweit mir bekannt, neue Erklärung der linearen Abhängigkeit zwischen Aktivierungswärme und Häufigkeitsexponent eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Die Erklärung hat zwei wesentliche Voraussetzungen, nämlich:

1. Der Aktivierungsexponent V_m muß nicht unbedingt von der Form q/RT, d. h. der Temperatur umgekehrt proportional, sein, sondern gleich $l^2/4(a+b)$ sein, wo a der absoluten Temperatur proportional ist, während b eine andere Temperaturabhängigkeit haben kann.

2. Das bewegliche Atom hat Dipoleigenschaften und hat im Molekularfeld ein von der Temperatur und von der Feldstärke abhängiges mittleres Moment. Als eine erste Näherung wurde das Verhalten der beweglichen Atome im „mikroskopischen" Molekularfeld in der gleichen Weise behandelt, wie ein atomarar Dipol in einem gewöhnlichen „makroskopischen" Feld.

[1]) Siehe insbesondere die Arbeiten von M. Polanyi und H. Eyring und ihren Mitarbeitern.

Technische Hochschule von Dänemark. Chemisches Laboratorium A.

Juli 1937.

Über die Indizierung der Röntgenfaserdiagramme der Cellulosederivate mit der Faserperiode 15 Å.

Von

J. Gundermann.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung K. Hess, Berlin-Dahlem.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 37.)

Es wird über die Auswertung der Röntgenfaserdiagramme (Indizierung der Diagramme, Bestimmung der Elementarzelle und Raumgruppe) einer Gruppe von Celluloseabkömmlingen berichtet, die als gememeinsames, experimentell beobachtetes Merkmal die gleiche Faserperiode von etwa 15 Å besitzen.

Es wird gezeigt, daß fünf von den sechs bisher bekannt gewordenen Vertretern dieser Gruppe außer der gemeinsamen Eigentümlichkeit der gleichen Faserperiode eine noch wesentlich weiter gehende Verwandschaft im Gitteraufbau besitzen, indem sie sich alle in gleicher Weise auf ein trigonales, bzw. pseudotrigonales Kristallgitter zurückführen lassen und wahrscheinlich auch alle zur gleichen Raumgruppe C_3^2 bzw. C_3^3 gehören.

Das Bauprinzip dieser Raumgruppe und damit der in Frage stehenden Cellulosederivate ist eine Parallelschar 3-zähliger Schraubenachsen (parallel zur Faserachse).

Es werden vorläufige Angaben über Zusammensetzung, Dichte und Zahl der C_6-Gruppen in der Elementarzelle für die einzelnen Verbindungen gemacht.

Alle bisher bekannten Cellulosederivate zeigen Faserperioden, die in erster Näherung ganzzahlige Vielfache von 5·1 Å sind[1]):

$$I_P = n \times 5{\cdot}1\ \text{Å}.$$

Bekanntlich wird die Größe 5·1 Å als die Ausdehnung einer Glucosegruppe in Richtung der Faserachse gedeutet. Die Zahl n gibt demnach an, wieviel C_6-Gruppen in Richtung der Faserachse über eine Periode hintereinander angeordnet sind. Bisher wurden für n einwandfrei die Werte 2, 3, 4, 5 und 8 nachgewiesen[2]).

Neben den oft vorkommenden Cellulosederivaten mit der Faserperiode 10·3 Å entsprechend $n=2$ ist im Laufe der Zeit auch eine

[1]) Hess, K. und Trogus, C., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 385. [2]) Vgl. dazu auch K. Hess, Vortrag Bonn, Röntgentagung 1934 (Ergebnisse der technischen Röntgenkunde, Bd. IV).

größere Zahl von Derivaten mit $n = 3$ beobachtet worden. Es sind dies:

1. *Cu*-Alkali-Cell II[1]), $I_F = 15{\cdot}06$ Å.
2. $HClO_4$-Cell II[2]), $I_F = 15{\cdot}30$ Å.
3. *Na*-Cell II[3]), $I_F = 15{\cdot}40$ Å.
4. *p*-Methylcyclohexanon-Nitrocell I[4]), $I_F = 15{\cdot}36$ Å.
5. Äthyloxalsäure-Celluloseester[5]), $I_F = 15{\cdot}3$ Å.
6. NH_3-Cell II[6]) (Faserperiode 15·20 Å), $I_F = 15{\cdot}20$ Å.

Die Röntgendiagramme dieser Cellulosederivate zeigen die gemeinsame Eigentümlichkeit, daß die Schichtlinien zweiter Art sehr gut ausgebildet und leicht erkennbar sind, so daß sich die oft zahlreichen Schichtlinienreflexe sehr glatt auf wenige Äquatorpunkte projizieren lassen. Dadurch wird von vornherein die Vermutung nahegelegt, daß die zugrunde liegenden Gitter verhältnismäßig einfach und symmetrisch aufgebaut sind. Nachdem vor einiger Zeit[7]) die Indizierung bei *Na*-Cell II gelungen war, wurde der Versuch auch auf die anderen Diagramme ausgedehnt. Überraschenderweise lassen sich alle diese Diagramme bis auf eine Ausnahme (Äthyloxalsäureester[8])) in sauberer und einheitlicher Weise auf basiszentrierte rhombische Elementarzellen zurückführen, die alle innerhalb der Meßgenauigkeit ein Verhältnis der beiden die Grundfläche der Zelle bildenden Achsen (senkrecht zur Faserachse) von $1 : \sqrt{3}$ besitzen.

Dieses Verhältnis ist nun für alle trigonalen und hexagonalen Kristallklassen und Raumgruppen charakteristisch. Führt man bei diesen die Indizierung im rechtwinkligen (orthohexagonalen) Achsensystem durch, so ergibt sich stets eine basis(grundflächen)-

[1]) Hess, K. und Trogus, C., Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 1. [2]) Andress, K. und Reinhardt, L., Z. physik. Chem. (A) **151** (1930) 429. [3]) Hess, K. und Trogus, C., Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 381. Z. Elektrochem. **42** (1936) 704. [4]) Tomonari, T., Trogus, C. und Hess, K., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 241. [5]) Vgl. bei: Hess, K. und Trogus, C., Ergebnisse der technischen Röntgenkunde, Bd. IV. S. 59. [6]) Hess, K. und Gundermann, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1790. [7]) Vgl. J. Gundermann bei: Hess, K. und Trogus, C., Z. Elektrochem. **42** (1936) 706. [8]) Die bisher im Laboratorium von Prof. Hess vorliegenden Diagramme dieses Esters (Aufnahmen von Dr. C. Trogus) zeigen zwar eindeutig die Faserperiode 15 Å, machen aber sonst den Eindruck eines Mischdiagramms. Es werden sehr zahlreiche Intensitäten beobachtet, die sich nicht alle auf wenige Schichtlinien zweiter Art unterbringen lassen. Die Indizierung dieses Diagramms wurde daher zurückgestellt.

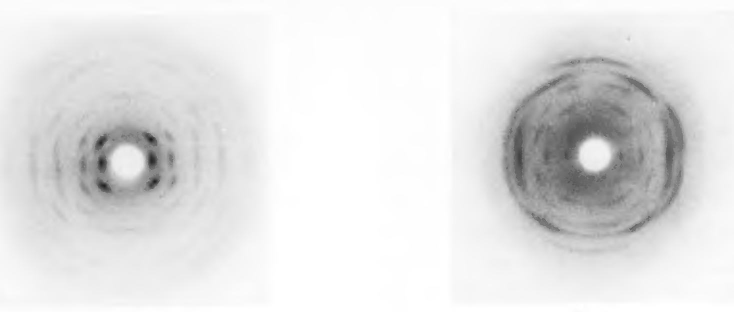


Fig. 1. Fig. 2.

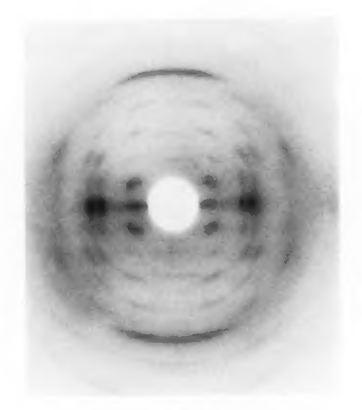


Fig. 3.

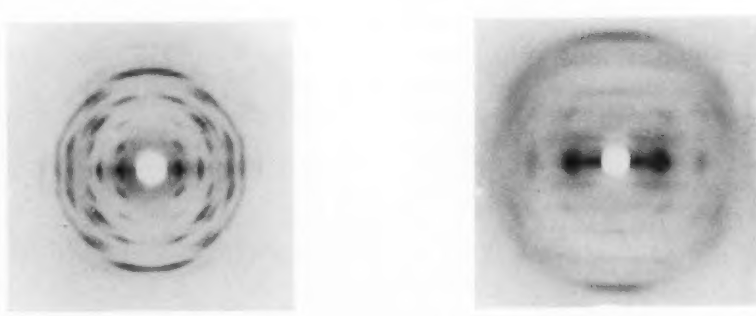


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 1—5. Röntgenfaserdiagramme der Cellulosederivate mit der Faserperiode von ~ 15 Å. 1. Kupfer-Alkali-Cellulose II. 2. Überchlorsäure-Cellulose II. 3. Natron-Cellulose II. 4. *p*-Methylcyclohexanon-Nitrocellulose I. 5. Ammoniak-Cellulose II. Plattenabstand in allen Fällen 30·5 mm.

zentrierte rechtwinklige Zelle mit einem Verhältnis von a-Achse : b-Achse $= 1 : \sqrt{3}$.

Ein derartiges Achsenverhältnis kann gewiß auch zufällig bei einem der Symmetrie nach rhombischen oder monoklinen Gitter auftreten, so daß man lediglich auf Grund dieses Verhältnisess nicht ohne weiteres auf trigonale oder hexagonale Symmetrie schließen kann. Um die wirkliche Symmetrie direkt experimentell nachzuweisen, sind bekanntlich makroskopisch vermeßbare oder mindestens für LAUE- oder WEISSENBERG-Goniometeraufnahmen geeignete Einkristalle oder sonstwie höher orientierte Präparate notwendig, wie sie vorerst bei diesen Cellulosederivaten nicht zur Verfügung stehen. Im vorliegenden Fall sprechen aber verschiedene Gründe dafür, daß es sich bei dem beobachteten Achsenverhältnis nicht um eine Zufälligkeit handelt, sondern daß die zugrundeliegenden Gitter tatsächlich trigonale bzw. hexagonale oder zum wenigsten angenähert trigonale Symmetrie besitzen. Darauf weist einerseits die Tatsache hin, daß alle fünf Derivate, bei denen sich die Indizierung durchführen ließ, dieses Verhältnis ergeben. Es handelt sich also nicht um einen Einzelfall, sondern offensichtlich um eine mit der Faserperiode $15 = 3 \times 5$ Å zusammenhängende Regelmäßigkeit. Anderseits kann als direkter Beweis für die hexagonale Symmetrie gelten, daß in allen Fällen die Basisreflexe $(00l)$ ausschließlich in dritter und sechster Ordnung mit merklicher Intensität auftreten. Nur bei der Na-Cell II wird auch (002) und (004) ganz schwach, aber deutlich erkennbar beobachtet. Doch ist auch hier (003) und (006) wesentlich stärker als die „verbotenen" Reflexe (002) (004), so daß auch für dieses Derivat in erster Näherung die Bedingung gilt: $(00l)$ ausgelöscht, wenn l nicht durch 3 teilbar ist. Diese Auslöschungsbedingung bedeutet, daß die Faserachse c eine (zumindest pseudo-) trigonale Schraubenachse ist. Das besagt, daß in Richtung der Faserachse drei C_6-Gruppen, um je 120° gegeneinander verdreht, über die Periode von 15 Å hintereinander geschaltet sind[1]).

In Tabelle 1 bis 5 sind die Vermessungsergebnisse der Diagramme der fünf genanten Cellulosederivate mit der Faserperiode 15 Å wiedergegeben. Die dazugehörenden Fig. 6 bis 10 enthalten die reziproke Umzeichnung (aufgetragen $500 \times \sin \vartheta$), mit dem sich daraus ergebenden reziproken Netz der Basisebene.

[1]) Selbstverständlich ohne Aussage über die Art der Verknüpfung der Gruppen (vgl. unten).

Tabelle 1. Faserdiagramm von *Cu*-Alkali-Cell II.

Reflex	Intensität	d in Å	500 sin ϑ	Indizierung (orthohexagonal)		
A_1	s.st.	12·67	30·4	(0 2 0)	(1 1 0)	
A_2	st.	7·33	52·6	(2 0 0)	(1 3 0)	
A_3	m.sch.	4·81	80·1	(1 5 0)	(2 4 0)	(3 1 0)
A_4	m.st.	3·63	106·2	(4 0 0)	(2 6 0)	
A_5	sch.	2·90	132·5	(2 8 0)	(3 7 0)	(5 1 0)
I_1	s.st.	9·74	39·5	(0 2 1)	(1 1 1)	
I_2	st.	6·57	58·6	(2 0 1)	(1 3 1)	
I_3	m.sch.	4·57	84·2	(1 5 1)	(2 4 1)	(3 1 1)
I_4	m.st.	3·54	108·8	(4 0 1)	(2 6 1)	
I_5	sch.	2·86	134·4	(2 8 1)	(3 7 1)	(5 1 1)
II_1	m.sch.	6·44	59·8	(0 2 2)	(1 1 2)	
II_2	m.sch.	5·23	73·6	(2 0 2)	(1 3 2)	
II_3	m.st.	4·04	95·4	(1 5 2)	(2 4 2)	(3 1 2)
II_4	m.sch.	3·28	117·5	(4 0 2)	(2 6 2)	
II_5	s.sch.	2·92	132·0	(0 8 2)	(4 4 2)	
II_6	s.sch.	2·71	142·0	(2 8 2)	(3 7 2)	(5 1 2)
III_0	st.	5·02	76·6	(0 0 3)		
III_1	m.sch.	4·65	82·8	(0 2 3)	(1 1 3)	
III_3	s.sch.	3·95	97·5	(0 4 3)	(2 2 3)	
III_4	sch.	3·48	110·8	(1 5 3)	(2 4 3)	(3 1 3)
III_5	s.sch.	3·24	119·0	(0 6 3)	(3 3 3)	
III_6	s.sch.	2·95	130·5	(4 0 3)	(2 6 3)	
IV_1	sch.	3·60	106·6	(0 2 4)	(1 1 4)	
IV_2	m.st.	3·36	114·7	(2 0 4)	(1 3 4)	
IV_3	m.sch.	2·97	129·7	(1 5 4)	(2 4 4)	(3 1 4)
IV_4	s.sch.	2·79	137·8	(0 6 4)	(3 3 4)	
IV_5 od. V_3	s.sch.	2·57	150·0	(1 7 4)	(3 5 4)	(4 2 4)
V_1	sch.	2·94	131·0	(0 2 5)	(1 1 5)	
V_2	sch.	2·79	137·8	(2 0 5)	(1 3 5)	

Faserperiode = 15·06 Å.

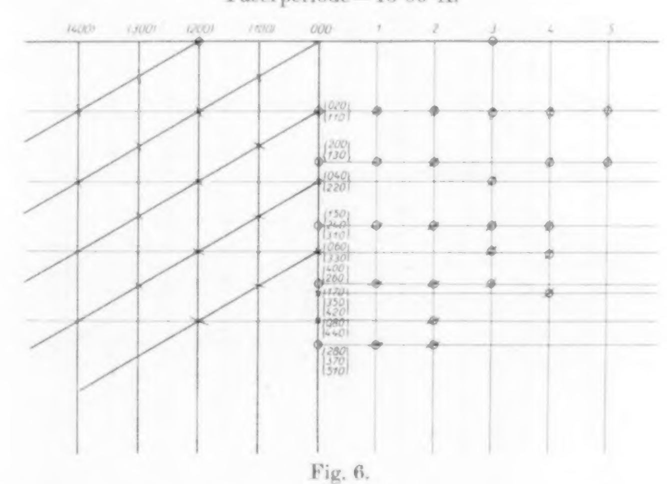


Fig. 6.

Tabelle 2. Faserdiagramm von $HClO_4$-Cell II.

Reflex	Intensität	d in Å	500 sin ϑ	Indizierung (orthohexagonal)		
A_1	sch.	12·40	31·2	(0 2 0)	(1 1 0)	
A_2	sch.	7·00	55·0	(2 0 0)	(1 3 0)	
A_3	st.	4·58	84·2	(1 5 0)	(2 4 0)	(3 1 0)
A_4	m.sch.	3·96	97·3	(0 6 0)	(3 3 0)	
A_5	sch.	3·35	115·2	(1 7 0)	(3 5 0)	(4 8 0)
I_1	m.sch.	5·62	68·4	(0 4 1)	(2 2 1)	
I_2	m.st.	4·34	88·7	(1 5 1)	(2 4 1)	(3 1 1)
I_3	st.	3·90	98·8	(0 6 1)	(3 3 1)	
II_1	sch.	6·47	59·5	(0 2 2)	(1 1 2)	
II_2	s.sch.	5·19	74·2	(2 0 2)	(1 3 2)	
II_3	m.sch.	3·92	98·2	(1 5 2)	(2 4 2)	(3 1 2)
II_4	sch.	3·18	121·0	(4 0 2)	(2 6 2)	
III_1	sch.	4·72	81·5	(0 2 3)	(1 1 3)	
III_2	s.st.	4·13	93·2	(2 0 3)	(1 3 3)	
III_3	s.sch.	3·41	113·0	(1 5 3)	(2 4 3)	(3 1 3)
III_4	s.s.sch.	2·83	136·0	(1 7 3)	(3 5 3)	(4 2 3)
IV_1	st.	3·64	105·7	(0 2 4)	(1 1 4)	
IV_2	s.sch.	3·35	115·0	(2 0 4)	(1 3 4)	
V_1	sch.	2·98	128·7	(0 2 5)	(1 1 5)	
V_2	s.s.sch.	2·83	136·0	(2 0 5)	(1 3 5)	

Faserperiode = 15·30 Å.

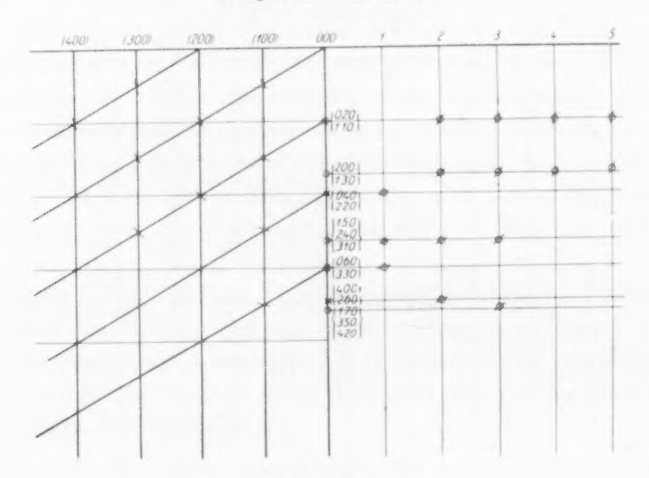


Fig. 7.

Tabelle 3. Faserdiagramm von *p*-Me-Cy-Nitrocell I.

Reflex	Intensität	d in Å	500 sin ϑ	Indizierung (orthohexagonal)		
A_1	s.st.	11·78	32·6	(0 2 0)	(1 1 0)	
A_2	m.st.	6·75	57·0	(2 0 0)	(1 3 0)	
A_3	s.sch.	5·87	65·5	(0 4 0)	(2 2 0)	
A_4	m.st.	4·42	87·0	(1 5 0)	(2 4 0)	(3 1 0)
A_5	m.st.	3·91	98·4	(0 6 0)	(3 3 0)	
A_6	sch.	3·37	114·2	(4 0 0)	(2 6 0)	
I_1	m.st.	9·31	41·4	(0 2 1)	(1 1 1)	
I_2	m.sch.	5·45	70·6	(0 4 1)	(2 2 1)	
I_3	m.st.	4·25	90·6	(1 5 1)	(2 4 1)	(3 1 1)
I_4	m.sch.	3·81	101·1	(0 6 1)	(3 3 1)	
I_5	s.sch.	2·90	132·7	(0 8 1)	(4 4 1)	
II_1	sch.	6·44	59·8	(0 2 2)	(1 1 2)	
II_2	st.	5·08	75·8	(2 0 2)	(1 3 2)	
II_3	m.st.	4·65	82·8	(0 4 2)	(2 2 2)	
II_4	m.st.	3·84	100·3	(1 5 2)	(2 4 2)	(3 1 2)
II_5 od. III_5	s.sch.	2·73	140·3	(0 8 2)	(4 4 2)	
II_6	s.sch.	2·56	150·4	(2 8 2)	(3 7 2)	(5 1 2)
III_0	s.s.sch.	5·12	75·2	(0 0 3)		
III_1	m.st.	4·68	82·2	(0 2 3)	(1 1 3)	
III_2	sch.	4·07	94·5	(2 0 3)	(1 3 3)	
III_3	m.st.	3·84	100·3	(0 4 3)	(2 2 3)	
III_4	s.sch.	3·33	115·5	(1 5 3)	(2 4 3)	(3 1 3)
IV_1	s.st.	3·63	106·0	(0 2 4)	(1 1 4)	
IV_2	sch.	3·33	115·5	(2 0 4)	(1 3 4)	
IV_3	s.sch.	2·90	132·7	(1 5 4)	(2 4 4)	(3 1 4)
V_1	sch.	2·96	130·0	(0 2 5)	(1 1 5)	
V_2	s.sch.	2·72	141·5	(0 4 5)	(2 2 5)	

Faserperiode = 15·36 Å.

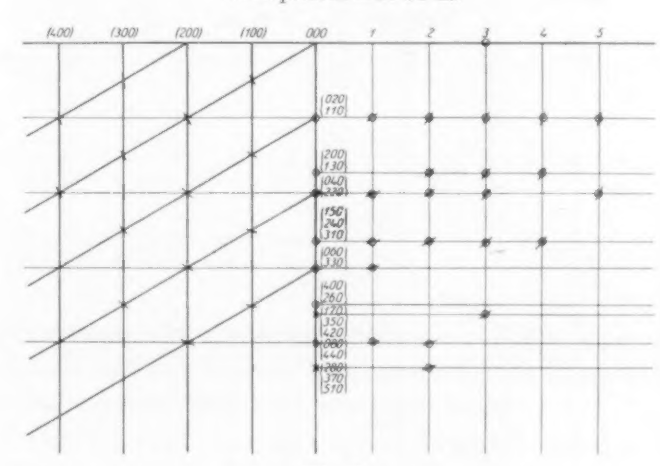


Fig. 8.

Tabelle 4. Faserdiagramm von *Na*-Cell II.

Reflex	Intensität	d in Å	500 sin ϑ	Indizierung (orthohexagonal)		
A_1	m.sch.	8·81	43·7	(0 2 0)	(1 1 0)	
A_2	st.	5·00	77·0	(2 0 0)	(1 3 0)	
A_3	st.	4·38	87·8	(0 4 0)	(2 2 0)	
A_4	m.sch.	2·49	154·8	(4 0 0)	(2 6 0)	
I_1	st.	7·70	50·0	(0 2 1)	(1 1 1)	
I_2	m.sch.	4·71	81·7	(2 0 1)	(1 3 1)	
I_3	m.sch.	4·20	91·7	(0 4 1)	(2 2 1)	
I_4	s.sch.	3·20	120·5	(1 5 1)	(2 4 1)	(3 1 1)
II_0	s.sch.	7·70	50·0	(0 0 2)		
II_1	sch.	5·80	66·5	(0 2 2)	(1 1 2)	
II_2	m.st.	4·18	92·0	(2 0 2)	(1 3 2)	
II_3	m.sch.	3·79	101·6	(0 4 2)	(2 2 2)	
II_4	st.	3·03	127·1	(1 5 2)	(2 4 2)	(3 1 2)
III_0	sch.	5·11	75·3	(0 0 3)		
III_1	m.st.	4·46	86·4	(0 2 3)	(1 1 3)	
III_2	m.sch.	3·58	107·5	(2 0 3)	(1 3 3)	
III_3	sch.	3·33	115·8	(0 4 3)	(2 2 3)	
III_4	s.sch.	2·75	140·2	(1 5 3)	(2 4 3)	(3 1 3)
IV_0	s.s.sch.	3·85	100·0	(0 0 4)		
IV_1	m.st.	3·66	108·2	(0 2 4)	(1 1 4)	
IV_2	m.sch.	3·05	126·2	(2 0 4)	(1 3 4)	
IV_3	sch.	2·51	153·6	(1 5 4)	(2 4 4)	(3 1 4)
V_1	s.st.	2·91	132·5	(0 2 5)	(1 1 5)	
V_2	sch.	2·52	152·6	(0 4 5)	(2 2 5)	
V_3	s.sch.	2·23	172·8	(1 5 5)	(2 4 5)	(3 1 5)
VI_0	sch.	2·57	150·0	(0·0·6)		
VI_1	sch.	2·47	156·1	(0 2 6)	(1 1 6)	
VI_2	m.st.	2·21	174·3	(0 4 6)	(2 2 6)	
VII_1	s.sch.	2·14	180·3	(0 2 7)	(1 1 7)	
VII_2	m.sch.	2·02	190·5	(2 0 7)	(1 3 7)	

Faserperiode = 15·40 Å.

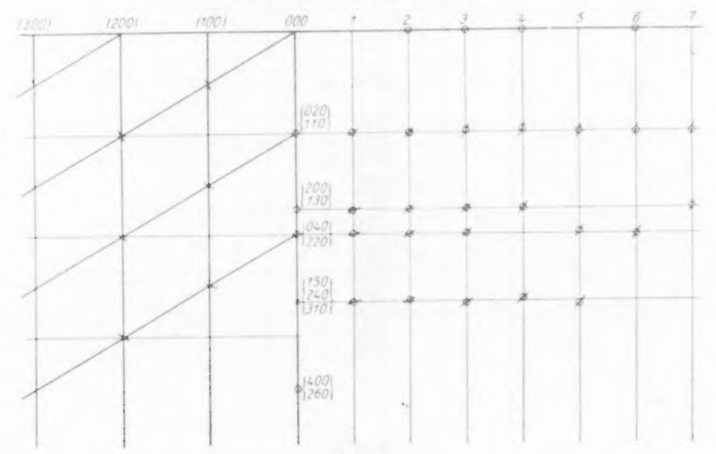


Fig. 9.

Tabelle 5. Faserdiagramm von NH_3-Cell II.

Reflex	Intensität	d in Å	500 sin ϑ	Indizierung (orthohexagonal)
A_1	s.s.st.	7·28	52·8	(2 0 0) (1 3 0)
A_2	m.st.	4·18	92·0	(0 6 0) (3 3 0)
A_3	sch.	3·62	106·4	(4 0 0) (2 6 0)
A_4	sch.	2·73	141·1	(1 9 0) (4 6 0) (5 3 0)
I_1	sch.	6·57	58·6	(2 0 1) (1 3 1)
I_2	s.sch.	4·02	95·6	(0 6 1) (3 3 1)
II_1	m.sch.	5·22	73·6	(2 0 2) (1 3 2)
II_2	m.sch.	3·66	105·4	(0 6 2) (3 3 2)
II_3	m.st.	3·25	118·6	(4 0 2) (2 6 2)
III_0	m.st.	5·10	75·5	(0 0 3)
III_1	m.sch.	2·96	129·8	(4 0 3) (2 6 3)
IV_1	s.sch.	3·33	115·6	(2 0 4) (1 3 4)
IV_2	s.sch.	2·22	173·8	(1 9 4) (4 6 4) (5 3 4)
V_1	s.st.	2·95	130·5	(0 2 5) (1 1 5)
V_2	sch.	2·47	156·2	(0 6 5) (3 3 5)
VI_0	m.sch.	2·53	152·3	(0 0 6)

Faserperiode = 15·20 Å.

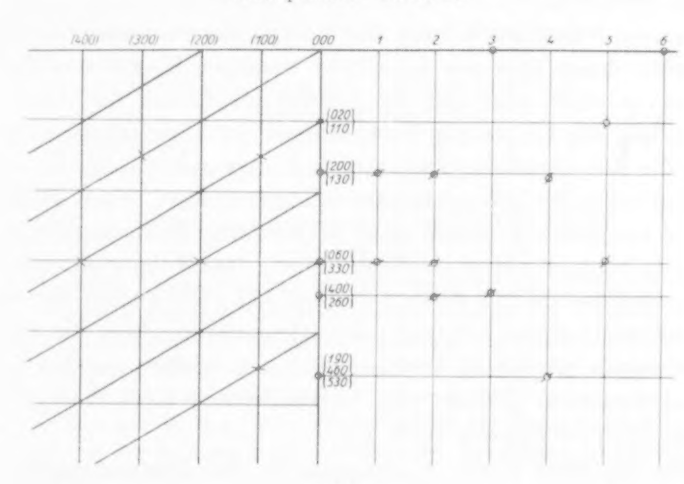


Fig. 10.

Man erkennt, daß sich in allen Fällen sowohl alle Äquatorreflexe als auch alle auf den Äquator projizierten Schichtlinienreflexe sehr gut in das trigonale Grundnetz einordnen lassen.

Es wurde darauf verzichtet, einen Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten (auf Grund der orthohexagonalen Zelle)

ϑ- bzw. d-Werten zahlenmäßig anzugeben, da dieser sich in übersichtlicher und einfacher Weise aus der graphischen Darstellung ergibt.

In Tabelle 6 sind die Abmessungen der Elementarzellen der fünf Stoffe zusammengestellt (gewöhnlich hexagonale Zelle).

Tabelle 6.

Substanz	a-Achse = b-Achse in Å	Winkel γ in Grad	c-Achse in Å	EK-Vol. in Å³	Grundfläche in Å²
Cu-NaOH-Cell II	14·66	60	15·06	2800	185·8
NH_3-Cell II	14·50	60	15·20	2764	182·0
$HClO_4$-Cell II	13·90	60	15·30	2560	167·2
p-Me-Cy-Nitrocell I	13·50	60	15·36	2432	158·3
Na-Cell II	10·00	60	15·40	1357	88·1

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Ähnlichkeit der vier ersten Gitter sich auch auf die Abmessungen der Elementarzelle erstreckt, während, wie oben, *Na*-Cell II abweicht.

Versucht man auf Grund der in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse etwas über den Inhalt der einzelnen Elementarzellen auszusagen, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß die Zusammensetzung und die Dichte der Verbindungen im allgemeinen überhaupt nicht oder nur annähernd bekannt sind. Am zuverlässigsten sind die Angaben bei *p*-Methylcyclohexanon-Nitrocellulose. Nach TOMONARI, TROGUS und HESS[1]) besitzt diese Verbindung die Zusammensetzung $1\,C_6H_7O_5(NO_2)_3$, $3\,p$-Methylcyclohexanon. Das Molgewicht einer derartigen Gruppe ($1\,C_6$, 3 Keton) beträgt 633. Die Dichte der Verbindung ist nicht sicher bekannt. Zur Orientierung über die ungefähr zu erwartende Größe der Dichte ergibt sich additiv aus den Dichten der Komponenten (Dichte von Nitrocellulose = 1·65, von *p*-Methylcyclohexanon = 0·91) der Wert 1·15.

Für die Zahl Z der C_6-Gruppen in der Elementarzelle ergibt sich:

$$Z = \frac{2432 \cdot 1{\cdot}15}{633 \cdot 1{\cdot}65} = 2{\cdot}67 \approx 3.$$

Die wirkliche röntgenographische Dichte berechnet sich dann zu

$$\text{Dichte} = \frac{3 \cdot 633 \cdot 1{\cdot}65}{2432} = 1{\cdot}29,$$

[1]) TOMONARI, T., TROGUS, C. und HESS, K., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 241.

ein Wert, der durchaus wahrscheinlich ist und der mit dem durch Extrapolieren aus den Dichtemessungen der Lösungen nach dem Verfahren von W. KUMICHEL[1]) uud C. TROGUS erhaltenen recht befriedigend übereinstimmt (gef. $d = 1{\cdot}23$ bis $1{\cdot}28$).

Dieses Ergebnis bedeutet, daß die (gewöhnlich) trigonale Zelle von *p*-Methylcyclohexanon—Nitrocellulose von einer einzigen durch den ganzen Kristall sich fortsetzenden Kette mit der Symmetrie einer dreizähligen Schraube parallel zur Faserachse durchzogen wird. Der Querschnitt einer derartigen Kette ist gleich der Grundfläche der trigonalen Zelle, also 158 Å².

Zusammensetzung und Dichte der übrigen Verbindungen sind noch weniger sicher bekannt. Trotzdem seien nachfolgend unverbindlich einige Angaben über die wahrscheinlichen Verhältnisse gemacht.

NH_3-Cell II. Hier lassen sich als gut zueinander passende Werte angeben:

Zusammensetzung = 6 NH_3 auf 1 Glucosegruppe.

Z[= C_6-Gruppen pro Zelle] = 9.

Querschnitt durch C_6-Gruppe = 60·7 Å².

Dichte$_{-40°}$ = 1·42.

$HClO_4$-Cell II:

Zusammensetzung = 1 $HClO_4$ auf 1 Glucosegruppe.

$Z = 9$.

Querschnitt durch eine C_6-Gruppe = 55·7 Å².

Dichte = 1·52 bzw. 1·62.

Cu-NaOH-Cell II:

Zusammensetzung = $[C_6H_7O_5 \cdot Cu]Na$.

$Z = 12$.

Querschnitt durch eine C_6-Gruppe = 62 Å².

Dichte = 2.

Abweichende Verhältnisse ergeben sich wieder für die *Na*-Cell II, wie schon aus der wesentlich kleineren Elementarzelle zu erwarten ist. Für das von HESS, TROGUS und SCHWARZKOPF[2]) bestimmte Verhältnis von 1 $NaOH$: 1 Glucosegruppe ergibt sich bei einer Dichte von etwa 1·5 für Z der Wert 6. Der zugehörige genaue Wert für die Dichte wäre dann 1·48.

Wahrscheinlich ist das Gitter der *Na*-Cell II nur pseudotrigonal, wie schon oben auf Grund des schwachen Hervortretens der Basisreflexe (0 0 2) und (0 0 4) erwähnt wurde.

Die Raumgruppe der trigonalen Additionsverbindungen.

An systematischen Auslöschungen ist in allen Fällen (bis auf *Na*-Cell II) nur die eine festzustellen, daß die Basisreflexe $(00l)$ aus-

[1]) KUMICHEL, W., Cellulosechemie **17** (1936) 97; vgl. dort Tabelle 7, letzte Möglichkeit bei Äquivalenz 1 C_6 : 3 Keton. [2]) HESS, K., TROGUS, C. und SCHWARZKOPF, O., Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 187.

schließlich in 3. und 6. Ordnung auftreten. Danach kommen als Raumgruppen in Frage:

$$C_3^2 \text{ und } C_3^3,\ C_6^4 \text{ und } C_6^5,\ D_3^4 \text{ und } D_3^6 \quad \text{und} \quad D_6^4 \text{ und } D_6^5.$$

Je zwei dieser Raumgruppen gehören als Rechts- und Linksform desselben Typs zusammen, so daß insgesamt vier Raumgruppen zur engeren Wahl bleiben. Zieht man weiterhin die Zähligkeit der Punktlagen dieser Raumgruppen in Betracht, so ergibt sich, daß C_3^2 oder, was dasselbe bedeutet, C_3^3 die Verhältnisse am besten wiedergibt. Hier besitzt nämlich die allgemeine Punktlage, die keinerlei Eigensymmetrie erfordert, in bezug auf die gewöhnlich hexagonale Zelle die Zähligkeit 3, so daß sich die oben für die Anzahl Z der C_6-Gruppen in der Elementarzelle berechneten Werte alle als ganzzahlige Vielfache dieser Dreizähligkeit auffassen lassen.

Das Aufbauprinzip der Raumgruppe C_3^2 ist eine dreizählige Schraubenachse, weitere Symmetrieelemente sind nicht vorhanden. Es existiert daher auch nur eine einzige Punktlage, nämlich die allgemeine Punktlage mit drei Freiheitsgraden und der Zähligkeit 3 (gew. hex.) ohne Eigensymmetrie. Somit kann die dreizählige Schraubenachse auch als das Bauprinzip der trigonalen Cellulosederivate angesehen werden.

Abschließend sei hervorgehoben, daß man auf Grund derartiger Feststellungen nur etwas über die Geometrie des Aufbaues der Cellulose aus C_6-Gruppen aussagen kann, *nichts* aber *über die Art der Verknüpfung der C_6-Gruppen in Richtung der Schraubenachse.* Es macht jedenfalls Schwierigkeiten, das bekannte Modell der Hauptvalenzkette mit vollkommen flachen C_6-Gruppen, die durch Sauerstoffbrücken ziemlich starr miteinander verbunden sind, durch weiteres Verdrehen der C_6-Gruppen gegeneinander um je 60° ohne starke Änderung der Valenzwinkel so zu verformen, daß aus der ursprünglich zweizähligen Kette eine dreizählige wird. Bekanntlich ist schon der vollkommen ebene Bau der Glucosegruppe, wie er besonders auf Grund von Intensitätsauswertungen abgeleitet wurde, mit den allgemeinen Erfahrungen über Valenzwinkel nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor K. Hess für sein förderndes Interesse an der Untersuchung vielmals zu danken.

Bemerkungen über die Grundfrequenzen des Dicyanmoleküls.

Von

Sho-Chow Woo.

(Eingegangen am 30. 6. 37.)

Es wird gezeigt, daß die seinerzeit von Woo und BADGER angegebene Deutung des $(CN)_2$-Schwingungsspektrums bei Betrachtung der innermolekularen Kraftkonstanten sehr plausibel erscheint. Die von EUCKEN und BERTRAM zur Darstellung des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärmen benutzte Deutung ergibt dagegen unwahrscheinliche Werte der Kraftkonstanten.

Seit der erstmaligen Zuordnung der Grundfrequenzen des $(CN)_2$ durch Woo und BADGER[1]) ist in der Literatur verschiedentlich hierüber diskutiert worden. Die Zuordnung ist im allgemeinen übernommen, von einigen Autoren allerdings etwas modifiziert worden[2]). In einer weiteren Arbeit ist auf das Versagen der von KISTIAKOWSKY und GERSHINOWITZ vorgenommenen Deutung bei der Erklärung der Auswahlregeln im Ultrarot- und RAMAN-Spektrum hingewiesen worden[3]). Obgleich damals die Berechnung unter Vernachlässigung der Wechselwirkung benachbarter Bindungen durchgeführt worden ist, bleiben die daraus gezogenen Schlüsse unverändert gültig.

Neuerdings haben EUCKEN und BERTRAM[4]) eine Veränderung der Zuordnung vorgenommen, indem sie für die antisymmetrische Deformationschwingung $\nu_4(a)$ statt 230 cm^{-1} den Wert von 740 cm^{-1} annahmen. Dieser ist auch von BARTHOLOMÉ und KARWEIL[5]) im Zusammenhang mit der Diskussion des Diacetylenspektrums benutzt worden. Die Zuordnung von EUCKEN und BERTRAM scheint aber trotz der Übereinstimmung mit den von diesen Autoren ausgeführten Messungen der spezifischen Wärme aus den folgenden Überlegungen heraus wenig plausibel.

Unsere Berechnung der Kraftkonstanten ist inzwischen genauer durchgeführt und auch auf die Deformationsschwingungen erstreckt

[1]) Woo, S. C. und BADGER, R. M., Physic. Rev. **39** (1932) 932. [2]) KISTIAKOWSKY, G. B. und GERSHINOWITZ, H., J. chem. Physics **1** (1933) 432. TIMM, B. und MECKE, R., Z. Physik **94** (1935) 1. [3]) Woo, S. C., LIU, T. K. und CHU, T. C., Chin. J. chem. Soc. **3** (1935) 301. [4]) EUCKEN, A. und BERTRAM, A., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 361. [5]) BARTHOLOMÉ, E. und KARWEIL, J., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 442.

worden[1]). Die für die verschiedenen Zuordnungen erhaltenen Ergebnisse sind zusammen mit denen für ähnliche gestreckte Moleküle in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1[2]).

Molekül	ν (cm^{-1})	Valenzkraftkonstante (10^5 dyn/cm)			ν (cm^{-1})	Deformationskraftkonstante (10^{-12} dyn · cm · Bogenmaß)	
		K_1	K_2	K_3		$K_1(\alpha)$	$K_2(\alpha)$
HCN	$\nu_1 = 2089$ $\nu_3 = 3313$	5·8	17·7	—	$\nu_2 = 712$	2·43	—
$ClCN$	$\nu_1 = 729$ $\nu_3 = 2201$	5·1	16·5	—	$\nu_2 = 397$	4·0	—
$BrCN$	$\nu_1 = 580$ $\nu_3 = 2187$	4·2	16·8	—	$\nu_2 = 368$	3·7	—
JCN	$\nu_1 = 470$ $\nu_3 = 2158$	2·9	16·7	—	$\nu_2 = 321$	2·9	—
C_2H_2	$\nu_1 = 1974$ $\nu_2 = 3372$ $\nu_3 = 3288$	5·85	15·59	0·028	$\nu_4(a) = 730$ $\nu_5(s) = 605$	2·44	0·92
$(CN)_2$	$\nu_1 = 860$ $\nu_2 = 2336$ $\nu_3 = 2150$	6·7	17·5	0·58	$\nu_4(a) = 230$ $\nu_5(s) = 510$	2·93	— 0·24
	$\nu_1 = 756$ $\nu_2 = 2336$ $\nu_3 = 2150$	5·1	17·5	0·10	$\nu_4(a) = 740$ $\nu_5(s) = 510$	15·5	12·3

Zuordnung der $(CN)_2$-Schwingungen:	ν_1	ν_2	ν_3	$\nu_4(a)$	$\nu_5(s)$
Woo und Badger	860	2336	2150	230	510
Woo, Liu und Chu	756	2336	2150	230	510
Eucken und Bertram	860	2336	2150	740	510

[1]) Colby, W. F., Physic. Rev. **47** (1935) 388. [2]) Hierbei bedeuten: K_1 die Kraftkonstante der Einfachbindung, K_2 die Kraftkonstante der Dreifachbindung, K_3 das Kopplungsglied für die Wechselwirkung zwischen Einfach- und Dreifachbindungen, $K_1(\alpha)$ die Kraftkonstante für die Deformation des Winkels zwischen benachbarten Einfach- und Doppelbindungen, $K_2(\alpha)$ das Kopplungsglied für die Wechselwirkung zwischen den Deformationen benachbarter Winkel.

Der Berechnung wurden die folgenden Werte für die Kernabstände zugrunde gelegt: HCN: $r(C-H) = 1·057$, $r(C-N) = 1·154$ Å (Herzberg, Patat und Verleger, Z. Physik **102** (1936) 1). $ClCN$: $r(C-N) = 1·15$ Å, $r(C-Cl) = 1·76$ Å (wie in CCl_4, Pauling und Brockway, J. chem. Physics **2** (1934) 867). $BrCN$: $r(C-N) = 1·15$ Å, $r(C-Br) = 2·0$ Å (wie in CH_3Br, Sponer, Molekülspektren, Bd. I, S. 85). JCN: $r(C-N) = 1·15$ Å, $r(C-J) = 2·05$ Å (wie in CH_3J, Sponer, Molekülspektren Bd. I, S. 85). $(CN)_2$: $r(C-C) = 1·43$ Å, $r(C-N) = 1·16$ Å (Brockway, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **19** (1933) 868).

Man erkennt, daß die Zuordnung von WOO, LIU und CHU die am meisten befriedigende Reihe von Kraftkonstanten ergibt. Die Zuordnung von EUCKEN und BERTRAM, $\nu(a) = 740\ \mathrm{cm}^{-1}$, läßt die Deformationskraftkonstanten unwahrscheinlich hohe Werte annehmen. Beim Vergleich mit den in der Tabelle angegebenen anderen Molekülen erscheinen solche hohen Werte — insbesondere $K_2(a) = 12{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$ dyn · cm/Bogenmaß — recht unwahrscheinlich.

BARTHOLOMÉ und KARWEIL neigen zu der Annahme, daß auf Grund des Vergleichs mit anderen gestreckten Molekülen mit ähnlichen (?) Massen (C_2H_2, CO_2, N_2O, COS, CS_2, HCN), die Deformationsschwingungen von $(CN)_2$ und C_4H_2 ebenfalls oberhalb von $500\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegen sollten. Wir möchten im Gegensatz hierzu $\nu_4(a) < 500\ \mathrm{cm}^{-1}$ fordern, denn selbst mit $\nu_4(a) \sim 500\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\nu_5(s) = 510\ \mathrm{cm}^{-1}$ sind die Konstanten $K_1(a) \sim 7{\cdot}9 \cdot 10^{-12}$ und $K_2(a) \sim 4{\cdot}8 \cdot 10^{-12}$ noch viel zu hoch. Die Größe der Deformationsfrequenzen ist bestimmt durch 1. die Deformationskraftkonstanten, 2. die Massen der Atome im Molekül und 3. die Kernabstände. Da die oben erwähnten Moleküle in diesen Größen von $(CN)_2$ und C_4H_2 stark abweichen, darf ein unmittelbarer Schluß auf die Deformationsfrequenzen dieser Moleküle nicht gezogen werden. Der Einfluß der Atommassen kann leicht bei einem Vergleich der Werte für die verschiedenen Acetylene erkannt werden. Diese sind nämlich:

	$\nu_4(a)$	$\nu_5(s)$
C_2H_2	730	600
C_2HD	679	520
C_2D_2	539	(505)

Die Abnahme der Frequenzen mit Zunahme der Massen der beiden Endatome ist offensichtlich. Es scheint daher kein Grund zu bestehen, weshalb $\nu_4(a)$ von $(CN)_2$ oder C_4H_2 nicht unterhalb $500\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegen sollte. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies sogar der Fall, auch die Halogencyanide sind Beispiele für Moleküle mit Deformationsfrequenzen unter $500\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Da $(CN)_2$ und C_4H_2 isostere Moleküle sind, die zudem gleiche Molekülkonstanten wie Atommassen und Kernabstände besitzen, wird das für $\nu_4(a)$ von $(CN)_2$ gesagte ebenso richtig sein für die entsprechende Schwingung $\delta(a)$ von C_4H_2. In diesem Zusammenhang möge auch darauf hingewiesen werden, daß der Wert $\nu_{CC}(s) = 644\ \mathrm{cm}^{-1}$

von C_4H_2 wahrscheinlich zu niedrig ist[1]), da der hieraus berechnete Wert $K_1 = 2{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$ dyn/cm verglichen mit dem entsprechenden Wert $K_1 = 5{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ dyn/cm für $(CN)_2$ zu niedrig erscheint.

Es muß allerdings eingeräumt werden, daß die Zuordnung von Woo und BADGER, $\nu_4(a) = 230$ cm^{-1} und $\nu_5(s) = 510$ cm^{-1}, die in Anbetracht der Kraftkonstanten so sehr plausibel erscheint, nicht mit den Daten der spezifischen Wärmen von EUCKEN und BERTRAM in Einklang steht. Diese Widersprüche können nur durch eingehendere Untersuchung der spezifischen Wärme und des Ultrarot- bzw. RAMAN-Spektrums behoben werden.

[1]) WU, T. Y. und SHEN, S. T., Chin. J. Phys. **2** (1936) 128.

Shanghai, National Research Institute of Chemistry, Academia Sinica.
Juni 1937.

Mikroskopische Untersuchungen an synthetischen hochmolekularen Stoffen.

171. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]).

Von

H. Staudinger, M. Staudinger und **E. Sauter.**

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 32 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 37.)

Aus Mikrountersuchungen der Kristallisation und der Kristallverformbarkeit in der polymerhomologen Reihe der Polyäthylenoxyde geht hervor, wie sehr die Fähigkeit zur Ausbildung charakteristischer organischer Fibrillärstrukturen und die physikalischen Eigenschaften dieser Aggregate vom makromolekularen Bau abhängig sind. Die künstlich erzeugte Eupolyäthylenoxydfaser besitzt, ähnlich wie die Cellulosefaser, einen Aufbau aus Mikrofibrillen, deren Dicke bis an die untere Grenze des mikroskopisch sichtbaren Gebiets reicht. Gleichartige Mikrostrukturen entstehen auch bei der mechanischen Deformation von β-Polyoxymethylen-Einkristallen, die in vieler Hinsicht physikalische Eigenschaften aufweisen, wie sie die einheitlichen submikroskopischen Kristallitbereiche der Cellulose haben müssen. Beim Säureabbau zerfällt der Polyoxymethylen-Einkristall in Mikrofibrillen. Der alkalische Abbau führt jedoch zu eigenartigen periodischen Querstrukturen, die noch ausgeprägter sind als die, die bei der hydrolytischen Zerstörung von Ramie- und Flachsfasern beobachtet worden sind.

I. Einleitung.

In einer vorangegangenen Arbeit[2]) wurde darauf hingewiesen, daß bei den Cellulosefaserstoffen die mechanischen Eigenschaften und der Aufbau aus kristallinen und ultrakristallinen (bzw. amorphen) Fibrillärstrukturen in hohem Maße vom makromolekularen Bau der Cellulose abhängen, und daß die älteren Vorstellungen, nach denen ein Faseraufbau aus diskreten Micellen angenommen wird, nicht genügen, um die Faserstoffeigenschaften restlos zu erfassen[3]). Trotzdem heute eine umfangreiche Literatur über die „Micellar-" und „Biostruktur" der Cellulosefaserstoffe vorhanden ist, sind die tatsächlichen Merkmale einer Biostruktur noch ziemlich unbekannt, weil man sich bisher zu wenig mit der Frage beschäftigt hat, welche

[1]) 170. Mitteilung, vgl. Naturwiss. **25** (1937) im Druck. [2]) Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 117. [3]) Vgl. Frey-Wyssling, Protoplasma Bd. XXV, 1936. S. 262.

dieser Merkmale allgemeine makromolekulare Eigenschaften sind, und welche speziell der Biostruktur zugeschrieben werden müssen. Aus diesem Grunde schien es wichtig, die Mikrostruktur verschiedener Arten hochmolekularer organischer synthetischer Verbindungen zu untersuchen und ihre Abhängigkeit von physikalischen und chemischen Eingriffen zu verfolgen.

II. Die Kristallisation polymerhomologer Polyäthylenoxyde und die Fähigkeit, fibrillär disperse Systeme bei der mechanischen Deformation kristalliner Aggregate zu bilden.

Die polymerhomologen Polyäthylenoxyde kristallisieren aus ihrer Schmelze je nach ihrem Molekulargewicht in sehr verschiedener Weise aus. Die Zunahme der Keimzentren und die Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit und Orientierungsgeschwindigkeit der kristallinen Aggregate mit zunehmendem Polymerisationsgrad ist aus den nachstehenden Mikrophotogrammen, die im polarisierten Licht aufgenommen sind, unmittelbar zu ersehen. Aus diesen Aufnahmen geht auch die Abnahme der Kristallitgröße mit zunehmendem Polymerisationsgrad qualitativ hervor[1]) (Fig. 1 bis 4).

In Ergänzung zu früheren Beobachtungen[2]) über das Verhalten der kristallinen polymerhomologen Polyäthylenoxyde bei der Kaltverformung durch Zug und Druck wurde nun auch eine mikroskopische Untersuchung dieser Vorgänge mit weiteren neuen Präparaten durchgeführt. Die Präparatherstellung erfolgte hierzu in ähnlicher Weise, wie es für die Vergleichspulverdiagramme geschehen war.

Auf Objektträgern wurden Proben der Produkte vom Polymerisationsgrad 55, 270, 520 und 2500 durch Erwärmen auf etwa 60° geschmolzen und zu gleichmäßig dünner Schicht mittels eines Deckgläschens ausgebreitet. Beim Abkühlen an der Luft kristallisiert das Polyäthylenoxyd aus[3]). Diese erstarrten Schmelzen, in denen also mechanisch ungestörte Kristallite[4]) vorliegen, wurden nun durch Kratzen

[1]) Vgl. die entsprechenden Verhältnisse bei den Polyoxymethylenen: Hengstenberg, I., Ann. Physik **84** (1927) 245. [2]) Vgl.: Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 165. [3]) Über die Darstellung der Produkte vgl. H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2395; H. Staudinger und H. Lohmann in: Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose. Verlag J. Springer, Berlin 1932, S. 287; Liebigs Ann. Chem. 505 (1933) 41. [4]) Wegen der Nomenklatur vgl. H. Staudinger und R. Signer, Z. Kristallogr. **70** (1929) 205.

mit einer Nadel einer Kaltverformung durch Zug und Druck unterworfen. Die weiteren Mikrophotogramme zeigen jeweils den Rand der auskristallisierten Schmelze mit den Kratzspuren bei verschiedener Vergrößerung, teils im gewöhnlichen Licht (Fig. 5 bis 10) und teils im polarisierten Licht (Fig. 11) aufgenommen.

Zur Erläuterung der Fig. 5 bis 11 ist folgendes zu bemerken: Fig. 5 und 8: Schmilzt man das pulverige Präparat vom Polymerisationsgrad 55 zwischen Objektträger und Deckglas und läßt dann ab-

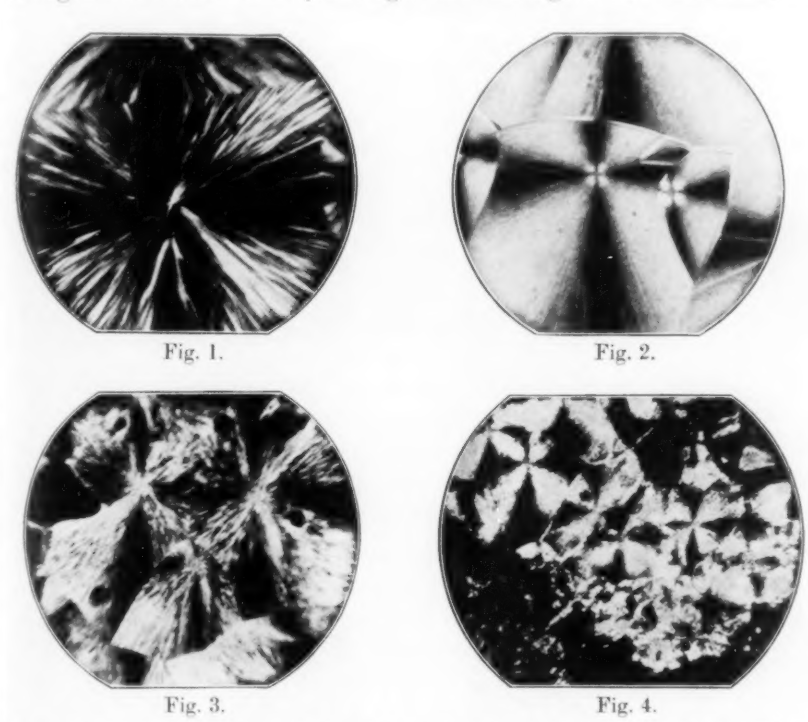


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 1 bis 4. Polyäthylenoxydschmelzen vom Polymerisationsgrad 55 (1), 270 (2), 520 (3) und 2500 (4), in dünner Schicht auskristallisiert: Abhängigkeit der Keimzentrenbildung und Kristallitwachstumsgeschwindigkeit vom Polymerisationsgrad. Vergr. 80fach, + Nicols.

kühlen, so erfolgt sofortige Kristallisation in langen Nadeln. Das Auskristallisieren geht so rasch, daß sich nur wenige Kristallkeime in der Schmelze bilden können (vgl. Fig. 1). Die auskristallisierte Substanz zerfällt beim Kratzen mit einer Präpariernadel in ein feines Kristallpulver (Fig. 8).

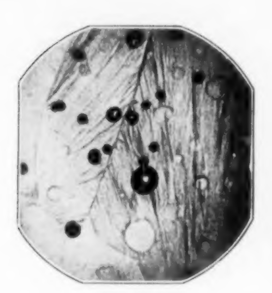


Fig. 5.
Polymerisationsgrad 55.
(Vergr. 80fach.)

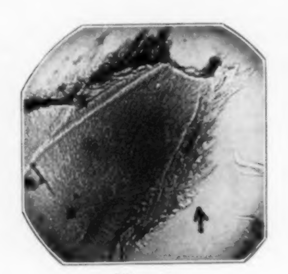


Fig. 6.
Polymerisationsgrad 270.
(Vergr. 80fach.)

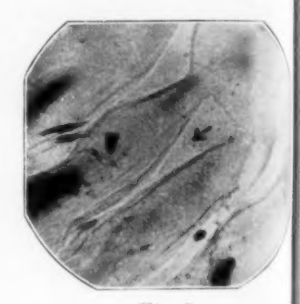


Fig. 7.
Polymerisationsgrad 520.
(Vergr. 80fach.)

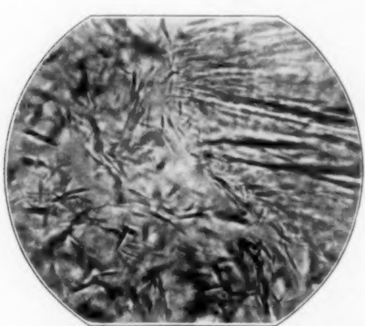


Fig. 8. Polymerisationsgrad 55.
(Vergr. 400fach.)

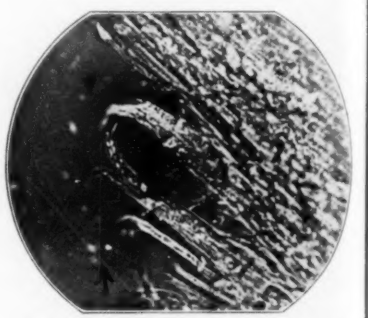


Fig. 9. Polymerisationsgrad 270.
(Vergr. 400fach.)

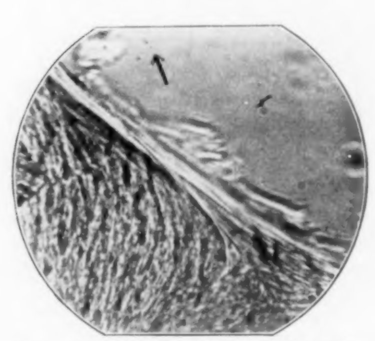


Fig. 10. Polymerisationsgrad 520.
(Vergr. 400fach.)

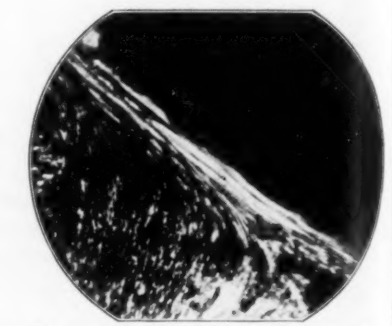


Fig. 11. Wie Fig. 10 bei + Nicols.

Fig. 5 bis 11. Polyäthylenoxydschmelzen mit einer Nadel zerkratzt: Zugsammelkristallisation bzw. Fibrillenbildung in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad (→ = Kratzspur).

Fig. 6 und 9: Das Präparat vom Polymerisationsgrad 270, das bienenwachsartig ist, schmilzt langsamer und kristallisiert auch langsamer aus. Die Kristallite sind viel kleiner (vgl. Fig. 2). Beim Zerkratzen mit der Nadel ordnen sich die einzelnen Kristallite zu fibrillenähnlichen Randfransen an, die eine sehr gleichmäßige Auslöschung im polarisierten Licht zeigen. Bei weiterer mechanischer Beanspruchung mit der Mikronadel erweisen sie sich als spröde.

Fig. 7 und 10: Die wachsartige Substanz vom Polymerisationsgrad 520 schmilzt langsam zu einer zähen Schmelze. Aus derselben kristallisiert der feste Stoff erst nach einiger Zeit unter Bildung zahlreicher Kristallkeime aus (vgl. Fig. 3), wobei noch kleinere Kristallite als beim vorhergehenden Präparat entstehen. Beim Kratzen mit der Präpariernadel entstehen an diesem Präparat sehr lange, gleichmäßig gebaute Fibrillen, die auch im polarisierten Licht homogen erscheinen (Fig. 11) und fest und biegsam sind.

Die vorstehenden Beobachtungen zeigen also, daß erst die höhermolekularen Polyäthylenoxyde (etwa vom Polymerisationsgrad 500 an), die aus der Schmelze mikrokristallin herauskommen, die Fähigkeit besitzen, durch Kaltverformung (Ziehen und Walzen) eine Sammelkristallisation zu langen Fibrillärbereichen von bestimmter mittlerer Dicke einzugehen. Dies ist deswegen möglich, weil die mechanische Deformation bei gewöhnlicher Temperatur sehr nahe dem Schmelzpunkt (40° bis 45°) stattfindet, wo die Moleküle im Gitter noch eine hohe thermische Beweglichkeit besitzen, die die Herabsetzung der Oberflächenspannung der kleinen Mikrokristallite unter dem Einfluß der äußeren Kräfte sehr begünstigt. Ähnliche Verhältnisse sind in einer vorangegangenen Arbeit[1]) bei der Kristallisation des bereits gedehnten, jedoch durch Erhitzen in heißem Wasser „aufgeschmolzenen" Kautschuks festgestellt worden.

Es ist daher zu erwarten, daß eine Faser des Eupolyäthylenoxyds vom Polymerisationsgrad über 1000 stark fibrillär dispers sein muß, was auch der Fall ist, wie nachstehende Abbildungen zeigen. Um diese Mikrotextur besser beobachten zu können, wurden die Polyäthylenoxydfasern in Alkohol leicht angequollen (Fig. 12) oder mechanisch zerteilt (Fig. 14). Zum Vergleich mit der Mikrostruktur der Polyäthylenoxydfaser ist in Fig. 13 diejenige eines in SCHWEIZER-Lösung leicht gequollenen Baumwollhaares wiedergegeben.

[1]) Vgl.: SAUTER, E., Z. physik. Chem. **36** (1937) 405.

Es war im vorliegenden Fall von Interesse, den geringsten Durchmesser der an der Eupolyäthylenoxydfaser zu beobachtenden Fibrillen festzustellen. Ähnliche Messungen an Cellulosefasern zeigen bekanntlich, daß die Dicke der kleinsten Fibrillen zwischen 0·2 und 0·4 μ beträgt[1]) und in der Nähe des Auflösungsvermögens des Mikroskopes liegt. Zur Feststellung dieser Größe beim Eupolyäthylenoxyd wurde diese Faser außer im gewöhnlichen Licht auch im ultravioletten Licht untersucht, und zwar wurde hierbei mit Magnesiumlicht ($\lambda = 2800$ Å) und mit Cadmiumlicht ($\lambda = 2750$ Å) nach der Methode von A. Köhler mit dem Ultraviolettmikroskop[2]) gearbeitet. Die sehr viel stärkere Auflösung des letzteren zeigte, wie zu erwarten, eine sehr weitgehende



Fig. 12. Eupolyäthylenoxydfaser, in Alkohol leicht gequollen. (Vergr. etwa 1000fach.)

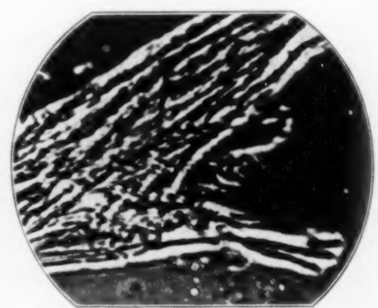


Fig. 13. Baumwolle in Schweizer-Lösung leicht gequollen. (Vergr. etwa 1000fach.)

fibrilläre Aufteilung bis an die Grenze des submikroskopischen Gebietes (Fig. 14). Es ließen sich danach Fibrillen mit einem Durchmesser von fast 0·15 μ feststellen.

Trotz dieser weitgehenden Ähnlichkeit der Mikrostruktur der Eupolyäthylenoxydfaser mit der der Cellulose läßt sich aus einem Vergleich der Röntgenfaserdiagramme[3]) dieser beiden Stoffe vermuten, daß die Cellulosefaser im submikroskopischen Gebiet noch feiner

[1]) Vgl.: Lüdtke, M., Cellulosechem. **14** (1933) 2. Balls, W. L., Proc. Roy. Soc. London **90** (1919) 542. Balls, W. L. und Hancock, H. A., Proc. Roy. Soc. London **93** (1922) 426. Haberlandt, G., Beitr. allg. Botanik **1** (1918) 508. Herzog, R. O., Naturwiss. **16** (1928) 420. Freudenberg, K., Cellulosechem. **21** (1931) 263.

[2]) Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft sowie Herrn Prof. Oehlkers sei für die Überlassung der Apparatur auch an dieser Stelle gedankt.

[3]) Vgl. das Eupolyäthylenoxydfaserdiagramm bei: Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 166; das Cellulosefaserdiagramm: Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 100.

dispers sein muß als die synthetische Faser. Für das Cellulosefaserdiagramm ist nämlich charakteristisch, was am spektralmonochromatischen Diagramm am besten zu sehen ist, daß auf dem Äquator und der ersten und zweiten Schichtlinie kontinuierliche, wie die Schichtlinien verlaufende diffuse Linien auftreten: das „amorphe" Liniengitterspektrum. Dies ist so gedeutet worden[1]), daß die Cellulosekristallbereiche durch Druck und Zug mechanische fibrilläre Zersplitterungen erleiden, die im submikroskopischen Gebiet liegen und sich bis herunter ins molekulare Gebiet erstrecken. Danach muß der Cellulosekristall sehr spröde und nicht mehr zur Sammelkristallisation befähigt sein, offenbar weil er bei gewöhnlicher Temperatur weit vom Schmelzpunkt entfernt ist; deshalb sind hier die Makromoleküle fester im Gitter gebunden und können keinen größeren Platzwechsel mehr mitmachen. Diese Verhältnisse sind aber bei der Polyäthylenoxydfaser anders. Bei dieser tritt eine stärkere fibrilläre Dispergierung im submikroskopischen Gebiet deswegen nicht auf, weil derartig feine Fibrillen wegen der relativ starken Beweglichkeit der Moleküle eine große Sammelkristallisationsfähigkeit besitzen und sich dementsprechend zu verdicken suchen. Fibrillen des Eupolyäthylenoxyds sind bis zu einer Dicke von 0·15 μ beobachtet worden; feinere Fibrillen sind nicht nachweisbar, da das Auflösungsvermögen des Mikroskops nicht weiter reicht. Da aber im Röntgenfaserdiagramm des Eupolyäthylenoxyds kein Liniengitterspektrum vorhanden ist — im Gegensatz zu dem der Cellulose — so ist daraus zu entnehmen, daß hier keine fibrillären Aggregate unterhalb von etwa 100 Å vorhanden sind. Solche Aggregate müssen aber bei der Cellulose vorhanden sein; die fibrilläre



Fig. 14. Eupolyäthylenoxydfaser, mechanisch zerteilt. Magnesiumlichtaufnahme in Paraffinöl. (Vergr. 840fach.)

[1]) SAUTER, E., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 118.

Zersplitterung muß sich hier noch weit ins submikroskopische Gebiet hinein erstrecken. Diese dem Cellulosekristallit eigene Zersplitterbarkeit ist von großer Bedeutung für die biologische Aufgabe der Cellulose, als pflanzliche Gerüstsubstanz aufzutreten, da sie weitgehende Biege- und Zugfestigkeit bedingt.

III. Der mechanische und chemische Zerfall von β-Polyoxymethylen-Einkristallen.

Die chemische und physikalische Untersuchung des β-Polyoxymethylens ist schon früher ausführlich behandelt worden[1]. Die allgemeine Bedeutung der Polyoxymethylenchemie und -physik für Probleme bei der Cellulose ist auch bereits damals erwähnt worden[2].

Das β-Polyoxymethylen ist ein hochmolekulares Polyoxymethylenhydrat[3] oder ein Schwefelsäureester desselben, dessen Polymerisationsgrad weit über 100 liegt, aber nicht bestimmt werden kann, weil es ohne Zersetzung nicht in Lösung zu bringen ist. Eine eingehende Untersuchung der Bildung der β-Polyoxymethylenkristalle hat H. W. Kohlschütter[4] durchgeführt, der besonders morphologische Studien und Abbauversuche mit Natronlauge vorgenommen hat. Mit besonders einheitlichen und großen (0·01 mm Dicke, 0·05 mm Länge) Kristallen konnte auf Grund von Drehkristall-Röntgenaufnahmen und Röntgengoniometerdiagrammen gezeigt werden, daß dies Einkristalle sind[5]. Es konnten dadurch genaue Angaben über das Makromolekülgitter der Polyoxymethylene gemacht werden, die frühere Angaben von J. Hengstenberg[6], welche aus einem Faserdiagramm abgeleitet wurden, bestätigten und erweiterten.

Während die gut kristallisierten Polyäthylenoxyde, wie auch kristalliner stark gedehnter Kautschuk bei niedriger Temperatur (zwischen 30° und 50°) ohne Zersetzung schmelzen, liegt der Schmelzpunkt des hochmolekularen β-Polyoxymethylens genau wie der der

[1] Vgl. H. Staudinger, R. Signer und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) S. 141; Z. Kristallogr. **70** (1929) 193. H. Staudinger und W. Kern, Buch S. 224. [2] Staudinger, H. und Lüthy, M., Helv. chim. Acta **8** (1925) 41. Staudinger, H., Johner, H., Signer, R., Mie, G. und Hengstenberg, J., Z. physik. Chem. **126** (1927) 425. Ferner Buch, S. 224. [3] Vgl. Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) 245. [4] Kohlschütter, H. W., Liebigs Ann. Chem. **484** (1930) 155; **482** (1930) 75. Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 284. [5] Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 417. [6] Hengstenberg, J., Ann. Physik **84** (1927) 245.

Cellulose wesentlich höher als sein Zersetzungspunkt, der bei etwa 150° liegt. Hochmolekulares Polyoxymethylen und hochmolekulare Cellulose können also ohne Abbau der Makromoleküle nicht geschmolzen werden; beide sind aber gut kristallin; daher müssen sie auch gleichartige, ziemlich hohe Gitterkräfte besitzen.

Es ist also anzunehmen, daß sowohl der Cellulosekristall wie der Polyoxymethylenkristall ziemlich hart und spröde sind. Da es mikroskopisch große allseitig flächenbegrenzte Cellulosekristalle nicht gibt, sondern offenbar nur submikroskopische Kristallitbereiche[1]), die nur im Zonenverband der Faserachse kristallographische Begrenzungsflächen besitzen, senkrecht dazu aber unregelmäßig in ultrafibrilläre (röntgenamorphe) Bereiche übergehen, können die mechanischen Eigenschaften des einheitlichen Cellulosekristalls mikroskopisch nicht einwandfrei beobachtet werden. Dagegen sind solche Untersuchungen mit den hochmolekularen β-Polyoxymethylen-Einkristallen möglich. Man kann daher erwarten, daß das Verhalten der β-Polyoxymethylen-Einkristalle gegen mechanische und chemische Zerstörung in vieler Beziehung dem der submikroskopischen Kristallbereiche der Cellulose gleichartig sein muß.

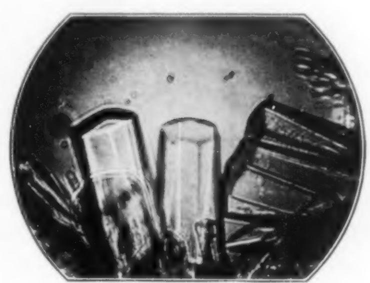


Fig. 15. Kristalle von hochmolekularem β-Polyoxymethylen. Vergr. 200fach.

Für die Untersuchung wurden β-Polyoxymethylenkristalle gezüchtet, die beim Stehen in der Mutterlauge unter Luftabschluß nach mehr als 12 Monaten maximal fast 1 mm lang und bis zu 0·3 mm dick wurden und regelmäßige hexagonale Begrenzungsflächen zeigten. Das in die Lösung ragende Kristallende besitzt in der Regel sehr gut ausgebildete hexagonale Basisflächen, während das andere Ende häufig sich ausspitzt und zu einem Keimzentrum führt, von dem mehrere Kristalle rosettenartig weggewachsen sind. Beim Abtrennen eines Kristalles aus der konglomeratartigen Masse erscheint das verjüngte Ende meist ausgefranst. Es entsteht also keine glatte Bruchfläche, d. h. die Kristalle spalten nicht nach der Basis.

[1]) Frey-Wyssling, A., Protoplasma, Bd. XXVII, 1937, S. 372. Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 121.

a) Das Verhalten des β-Polyoxymethylen-Einkristalls bei der mechanischen Deformation durch Druck.

Übt man auf einen β-Polyoxymethylen-Einkristall irgendeinen Druck aus, z. B. seitlich auf die Prismenflächen oder von vorn auf die glatte Basisfläche, dann spaltet er fibrillär auf (Fig. 16 bis 19). Das



Fig. 16.

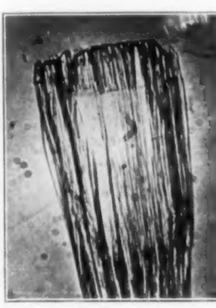


Fig. 17.

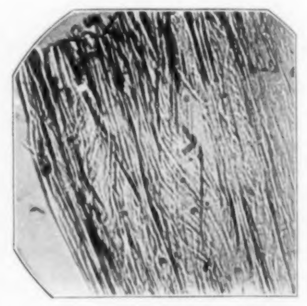


Fig. 18.

Fig. 16 bis 18. Fibrilläre Druckzersplitterung eines β-Polyoxymethylen-Einkristalls. Fig. 16 und 17. Vergr. 200fach. Fig. 18. Vergr. 400fach.



Fig. 19. Polyoxymethylendruckfibrillen im gewöhnlichen Licht. (Vergr. 400fach.)

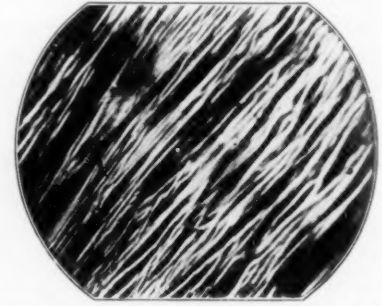


Fig. 20. Gleiche Stelle wie Fig. 19 bei + Nicols. (Vergr. 400fach.)

gleiche tritt auch beim Biegen ein. Man kann durch starken Druck das Kristallende in einen Fächer von mehr als der 20fachen ursprünglichen Kristalldicke ausbreiten. Drückt man den Kristall gleichmäßiger, dann erhält man ganze Serien nebeneinander liegender paralleler Fibrillenbündel.

Die Fibrillen erscheinen auch im polarisierten Licht homogen und zeigen darin eine gleichmäßige Auslöschung (Fig. 20).

Der chemisch intakte Kristall zeigt bei mechanischer Beanspruchung nur diese Längsaufspaltung. Irgendwelche Querstrukturen sind auch bei starker Deformation der kristallinen Fibrillen nicht sichtbar. Die fibrilläre Zersplitterung sollte sich weit ins submikroskopische Gebiet hinein erstrecken, was allerdings bisher durch Röntgendiagramme noch nicht beobachtet ist. Der kleinste sichtbare Fibrillendurchmesser stark zerdrückter Kristalle schwankt zwischen 0·6 bis 0·2 μ, je nach der zur Untersuchung verwendeten Lichtart.

b) Das Verhalten des β-Polyoxymethylen-Einkristalls beim Abbau mit Säuren und Laugen.

α- und β-Polyoxymethylen sind hochmolekulare Polyoxymethylendihydrate, das β-Polyoxymethylen eventuell ein Schwefelsäureester desselben[1]). γ-Polyoxymethylene sind Polyoxymethylendimethyläther. Säuren bauen die drei Polyoxymethylene ab, da sie die acetalartigen Bindungen in der Polyoxymethylenkette sprengen können. Dabei lagern sich primär die Säuren unter Bildung von unbeständigen Oxoniumsalzen an die ätherartig gebundenen O-Atome der Kette an. Laugen wirken dagegen auf Polyoxymethylendimethyläther nicht ein; wohl aber bauen sie α- und β-Polyoxymethylene ab. Dieses unterschiedliche Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß Lauge acetalartige Bindungen nicht angreifen kann, wohl aber die halbacetalartigen $-O-CH_2OH$-Bindungen[2]). Deshalb werden die Ketten der Polyoxymethylendihydrate von Laugen nur von den Endgruppen her abgebaut.

$$HO-CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2-OH$$

α- (β-) Polyoxymethylen, Polyoxymethylendihydrat.

$$CH_3O-CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2-OCH_3$$

γ-Polyoxymethylen, Polyoxymethylendimethyläther.

Dieser verschiedenartige Abbau der Polyoxymethylenketten bei Einwirkung von Säure bzw. Lauge bewirkt, daß ein β-Polyoxymethylen-Einkristall sich gegenüber diesen Reagentien ganz verschiedenartig verhält. Bringt man einen solchen Kristall in etwa 60 %ige Schwefel-

[1]) Für die nachstehende Betrachtung ist dies ohne Bedeutung; es genügt, das β-Polyoxymethylen als ein Dihydrat aufzufassen (vgl. Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) 245). [2]) Staudinger, H. und Signer, R., Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) 205. Staudinger, H. und Kern, W., Buch, S. 224; Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 475.

säure, so löst er sich in wenigen Stunden — im vorliegenden Fall in 3 Stunden — in einem allgemeinen fibrillären Zerfall auf, wie folgende Abbildungen zeigen.

Dieser Zerfall beginnt mit einer schwachen Quellung des Kristalls (vgl. Fig. 22), die durch die primäre Oxoniumsalzbildung hervorgerufen ist. Dadurch tritt eine fibrilläre Auflockerung ein. Der weitere

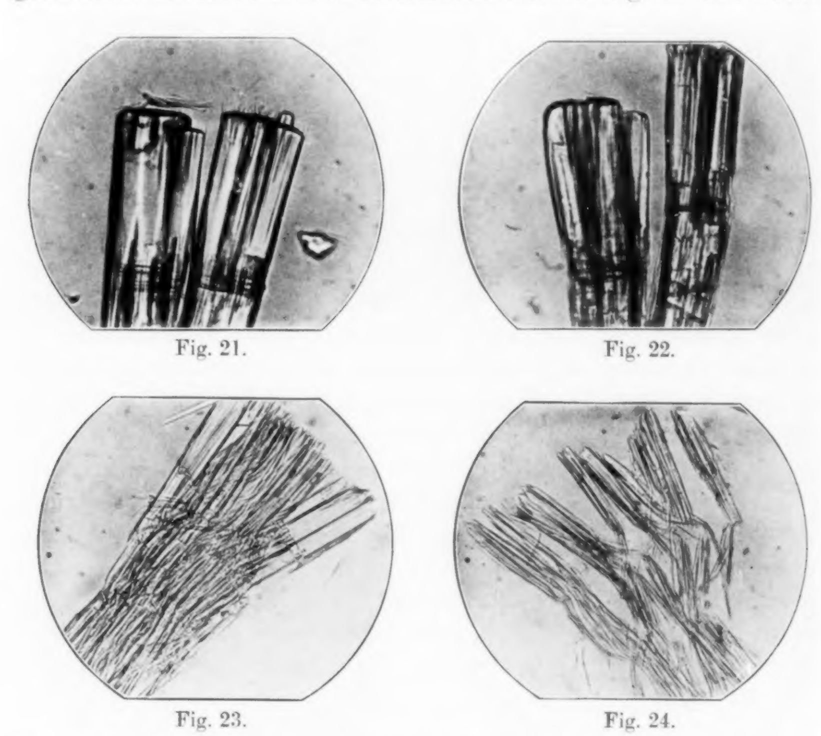


Fig. 21. Fig. 22.

Fig. 23. Fig. 24.

Fig. 21 bis 24. Abbau von β-Polyoxymethylen-Einkristallen durch 60% ige Schwefelsäure. (Vergr. 200fach.)

Zerfall des Kristalls in Fibrillen kommt dadurch zustande, daß die Polyoxymethylenkette sowohl vom Ende der Fadenmoleküle als auch vor allem seitlich entlang der gesamten Länge durch Säure angegriffen wird. Dadurch werden die Fibrillen immer weiter verkleinert (Fig. 24).

Völlig andere Bilder erhält man, wenn man auf β-Polyoxymethylen Natronlauge einwirken läßt. Nach der folgenden Aufnahmeserie zeigen β-Polyxoymethylenkristalle (Fig. 25) beim Behandeln

mit 2·5 norm. Natronlauge nach 1 Stunde eine oberflächlich auftretende Querstreifung, die rasch ins innere vordringt, bis nach etwa 12 Stunden die Kristalle in Querelemente zerlegt erscheinen. Dieses Stadium kann wochenlang anhalten, bis schließlich die Kristalle zu „Dermatosomen" zerfallen.

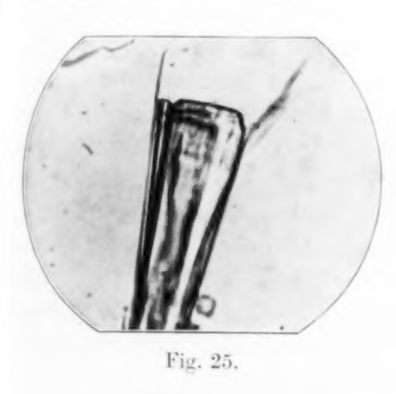


Fig. 25.

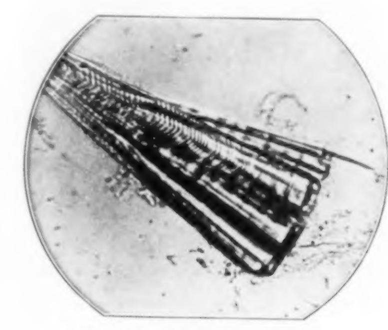


Fig. 26. Nach 1 Stunde.

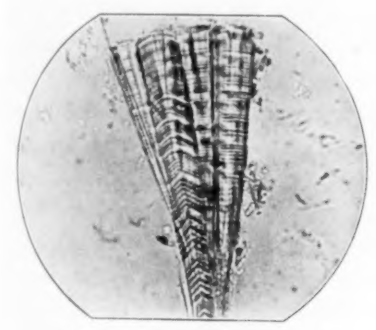


Fig. 27. Nach 8 Stunden.



Fig. 28. Nach 2 Wochen.

Fig. 25 bis 28. Schichtenweiser Abbau von β-Polyoxymethylenkristallen in 2·5 norm. *NaOH*. (Vergr. 200fach.)

Besonders deutlich erscheint diese Querstreifung im polarisierten Licht (Fig. 29). Sie tritt ferner auch an einzelnen Fibrillen auf (Fig. 30).

Was den Aufbau des Polyoxymethylenkristalls betrifft, so ist man über die Lagerung der Polyoxymethylenketten in demselben genau orientiert[1]). Diese stehen parallel zur c-Achse des hexagonalen

[1]) Hengstenberg, J., Ann. Physik **84** (1927) 245. Sauter, E., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 417.

Kristalls. Dagegen läßt sich die Länge der Polyoxymethylenketten nicht bestimmen[1]). Man kann aber annehmen, daß dieser Kristall schichtenweise aus sehr langen Polyoxymethylendihydratmolekülen aufgebaut ist[2]); diese Schichtung kann durch einen periodischen Abbruch des Kettenwachstums verursacht sein; derselbe tritt dadurch ein, daß an die Polyoxymethylenketten kein Formaldehyd, sondern Wasser- bzw. Schwefelsäuremoleküle angelagert werden. Solche Wachstumsstörungen[3]) des Kristalls können periodisch z. B. infolge Konzentrationsänderungen in der Lösung erfolgen[4]).

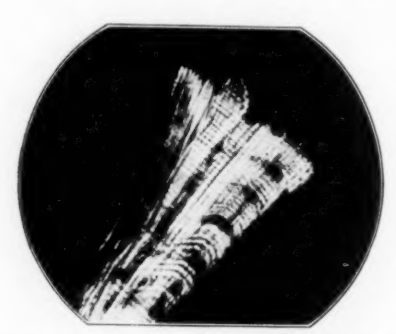


Fig. 29. β-Polyoxymethylenkristalle in 2·5 norm. *NaOH* nach 32stündiger Einwirkung bei + Nicols. (Vergr. 200fach.)

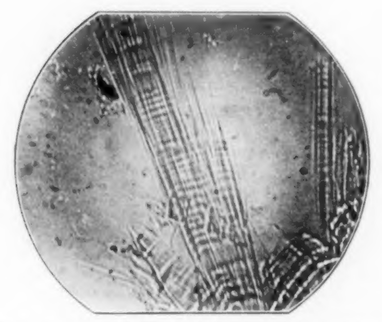


Fig. 30. Schichtenweiser Laugenabbau bei Fibrillen. (Vergr. 560fach.)

Unter diesen Annahmen werden die beobachteten Querstreifungen bei der Einwirkung von Natronlauge auf β-Polyoxymethylen verständlich; denn die endständigen *OH*-Gruppen der Polyoxymethylendihydratketten müssen dann in Schichten liegen, die senkrecht zur hexagonalen Kristallachse sind. Durch Abbau der Ketten von ihren Enden her entstehen daher in Richtung der *a*-Achse verlaufende Rillen, die sich allmählich verbreitern.

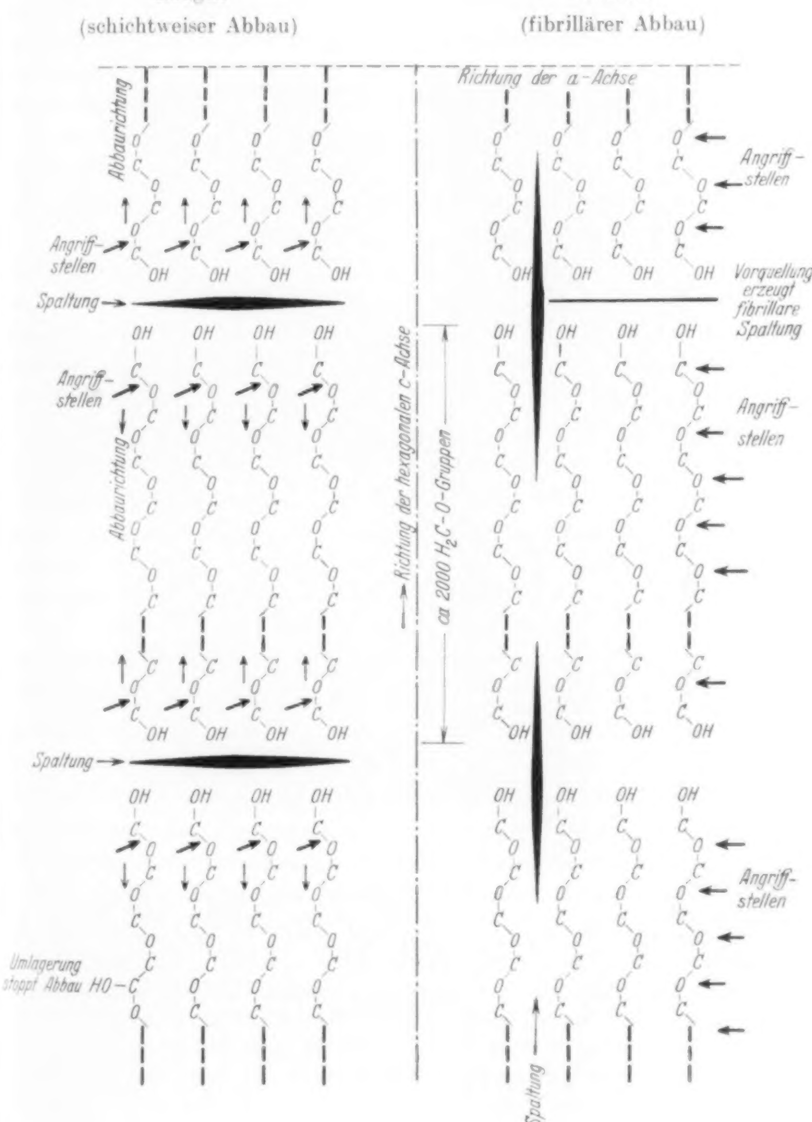
---

[1]) Molekulargewichtsbestimmungen des β-Polyoxymethylens lassen sich wie bereits ausgeführt wegen seiner Unlöslichkeit nicht vornehmen. [2]) Staudinger, H. und Signer, R., Z. Kristallogr. **70** (1929) 193. [3]) Beim Aufbau der Cellulosefaser in der Natur können solche periodischen Wachstumsstörungen bewirken, daß sich Makromoleküle einer bestimmten Länge bilden. Vielleicht hängt mit einer ähnlichen Entstehungsweise die Tatsache zusammen, daß das Eiweiß monodispers ist (vgl. Svedberg, Kolloid-Z. **69** (1934) 44). [4]) Vgl. die Bildung der Liesegangschen Ringe.

Über den Abbau des Kristalls mit Natronlauge und Säure orientiert folgende Darstellung:

Reaktionsweise des β-Polyoxymethylen-Einkristalls beim Abbau mit

Laugen	Säuren
(schichtweiser Abbau)	(fibrillärer Abbau)



Da Natronlauge die Polyoxymethylketten nur vom Ende her abbauen kann, so ist verständlich, daß dieselbe andersartig auf den Kristall einwirkt als Schwefelsäure. Unerklärlich ist zunächst die Beobachtung, daß ein β-Polyoxymethylenkristall auch nach wochenlangem Stehen in Natronlauge nicht gelöst wird, während das feinkristallisierte relativ kurzkettige α-Polyoxymethylen beim Behandeln mit Natronlauge rasch in Lösung geht[1]). Dieser Stillstand des Abbaues kann darauf zurückgeführt werden, daß durch Einwirkung von Natronlauge bei den langen Kettenmolekülen ab und zu eine CANNIZZARRosche Umlagerung[2]) an den endständigen OCH_2OH-Gruppen erfolgt. Dadurch bilden sich neue Endgruppen[3]), die gegen Natronlauge beständig sind[4]).

Wenn diese Hydroxylgruppen des β-Polyoxymethylenkristalls im ganzen Kristall durchgehend auf einer Ebene liegen würden, so sollte man erwarten, daß nach genügend langer Einwirkung der Lauge der Kristall sich leicht in Querelemente spalten läßt; dieses ist aber nicht der Fall, sondern auch nach wochenlanger Einwirkung lassen sich die einzelnen Kristallsegmente nicht voneinander trennen; vielmehr erfolgt schließlich ein Zerfall in Dermatosomen. Aufnahmen im ultravioletten Licht (Fig. 31) zeigen, daß auch die weitgehend durch die Lauge angegriffenen Kristalle immer noch mit einzelnen Fibrillen durchzogen sind, die ihrerseits wohl nur in anderer „Stufenfolge" korrodiert sind und dadurch den Zusammenhalt der Segmente bewirken.

Man kann nun versuchen, aus dem geringsten Abstand der feinen Querstreifungen Schlüsse auf die Kettenlänge der Polyoxymethylendihydratmoleküle im β-Polyoxymethylenkristall zu ziehen und so das Molekulargewicht dieser langen Fadenmoleküle abzuschätzen. Deshalb wurden Aufnahmen im Magnesium- (Fig. 31) und Cadmiumlicht (Fig. 32) gemacht, um die feinsten Segmente festzustellen. Die Auswertung dieser Aufnahmen ergab eine geringste ursprüngliche „Rippendicke" im kompakten Kristall von etwa 3600 Å. Diese

[1]) STAUDINGER, H., SIGNER, R. und SCHWEITZER, O., Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 398. [2]) Vgl. die Umlagerung von γ- in δ-Polyoxymethylen: Liebigs Ann. Chem. **474** (1929) 232. [3]) Als solche kommen in Betracht: OCH_3-Gruppen oder OCH_2CH_2OH-Gruppen; bei der geringen Menge entziehen sie sich dem Nachweis. [4]) Die relativ kurzkettigen Moleküle des α-Polyoxymethylens gehen so rasch in Lösung, daß CANIZZARROsche Umlagerungen, die zu einer Stabilisierung der Fadenmoleküle führen, dort nicht beobachtet werden. Vgl.: Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 398.

Schichtendicke entspricht einem Polymerisationsgrad des β-Polyoxymethylendihydrats von etwa 2000, also einem Molekulargewicht von etwa 56000. Bei anderen hochmolekularen Stoffen, bei Cellulose und Polyäthylenoxyd tritt bei Polymerisationsgraden von gleicher Größe fibrillärer Bau auf. Trotz dieser Übereinstimmung ist diese Kettenlängenbestimmung des Polyoxymethylens noch nicht gesichert, so

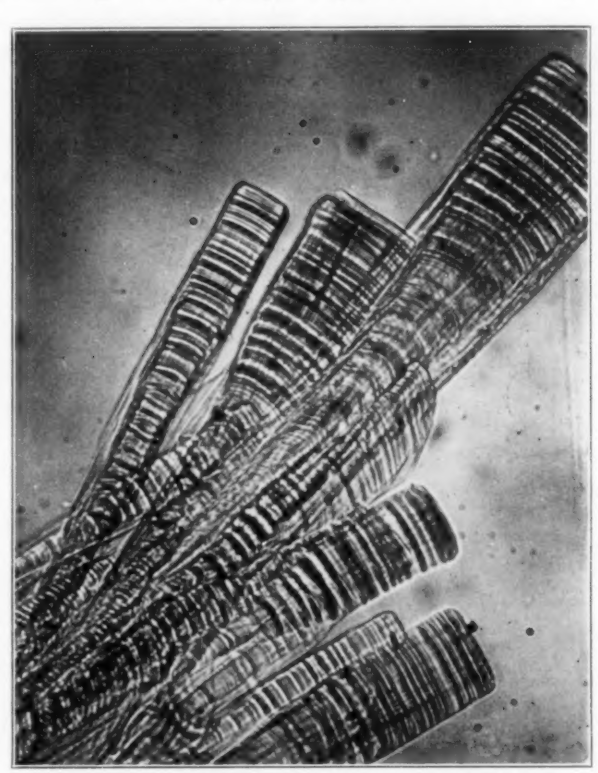


Fig. 31. β-Polyoxymethylen-Einkristalle, mit 2·5 norm. *NaOH* abgebaut. Magnesiumlichtaufnahme in Glycerin. (Vergr. 840 fach.)

lange sie nicht durch andere Methoden bestätigt ist; denn die hier wiedergegebenen Werte liegen nahe der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskops.

Nach den geschilderten Beobachtungen sind die Polyoxymethylene in weit höherem Maße ein Modell der Cellulose, als sich nach der ersten Arbeit vermuten ließ[1]). Der synthetische β-Polyoxymethylen-

[1]) Staudinger, H. und Lüthy, M., Helv. chim. Acta 8 (1925) 41.

kristall zeigt beim Abbau ganz ähnliche Erscheinungen — fibrilläre Aufspaltung und Querstrukturen — wie sie bei der Einwirkung von Reagentien auf Cellulosefasern beobachtet werden. Diese Eigenschaften hat man früher, wie auch vor allem die Festigkeit der Fasern, durch ihre „Biostruktur" erklären wollen und auf ein Zusammenwirken von Cellulose mit Kitt- und Hüllensubstanzen zurückgeführt. Die beschriebenen Beobachtungen zeigen aber, daß solche Annahmen zunächst unnötig sind; denn die oben angeführten Fasereigenschaften

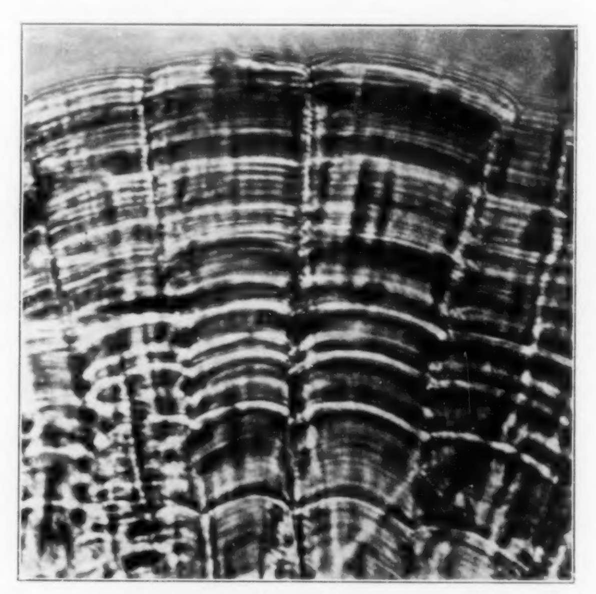


Fig. 32. β-Polyoxymethylen-Einkristalle, mit 2·5 norm. *NaOH* abgebaut. Cadmiumlichtaufnahme in Glycerin. (Vergr. 1600fach.)

hängen mit dem makromolekularen Aufbau derselben zusammen[1]). Erst wenn diese spezifisch makromolekularen Eigenschaften auf Grund von Modellversuchen an synthetischem Material genügend bekannt sind, wird sich entscheiden lassen, wie weit Biostrukturen noch besondere Eigenschaften bei den Naturfasern[2]) hervorrufen können, die der synthetischen Faser fehlen.

[1]) Staudinger, H. und Feuerstein, K., Liebigs Ann. Chem. **526** (1936) 73. Staudinger, H., Naturwiss. **22** (1934) 797. [2]) Z. B. die submikroskopischen Räume, vgl.: Frey-Wissling, A., Protoplasma, Bd. XVII. 1937. S. 373.

Studien zum RAMAN-Effekt.

LXXIV. Stickstoffkörper 5 (Cyanamid und Abkömmlinge).

Von

L. Kahovec und **K. W. F. Kohlrausch.**

(155. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 37.)

Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von: 1. Cyanamid (fest, geschmolzen, gelöst), 2. *Na*-Cyanamid und 3. Cyanamid-Dihydrochlorid in wässeriger Lösung, 4. Dimethyl-, 5. Diäthyl-, 6. Dipropylcyanamid, 7. Dipropylcarbodiimid, 8. Methylrhodanid. Aus den Spektren werden Schlüsse auf die Konstitution der betreffenden Moleküle gezogen. Alle Cyanamidabkömmlinge mit Ausnahme von Nr. 3 und Nr. 7 geben eine $C \vdots N$-Frequenz, enthalten also die Cyangruppe. Das Spektrum des Cyanamids selbst läßt sich aber durch Annahme nur einer Molekülform ($H_2N \cdot C \vdots N$) nicht erklären; wahrscheinlich tritt noch die Carbodiimidform $HN:C:NH$ und vielleicht auch noch eine dritte Form (Assoziation?) auf.

Einleitung.

Cyanamid CN_2H_2 kann formal entweder als Nitril der Carbaminsäure (Amidform A) oder als Anhydrid des Harnstoffes (Carbodiimidform B) formuliert werden:

Amidform A:	Carbodiimidform B:
$H_2N \cdot C \vdots N$	$NH:C:NH$

Beim dialkylierten Cyanamid CN_2R_2 sind die Verhältnisse als geklärt anzusehen. Man kennt Derivate, die sich von der Amidform A ableiten und die Konstitution $R_2N \cdot C \vdots N$ besitzen[1]), sowie Derivate, die sich von der Form B ableiten und die Konstitution $RN:C:NR$ aufweisen[2]), gemäß den Bildungsweisen aus Dialkylamin und Bromcyan einerseits, aus den entsprechenden Dialkylthioharnstoffen andererseits. Von den Derivaten der zweiten Reihe ist z. B. das Dipropylcarbodiimid besonders gut untersucht [COLSON[3]), v. AUWERS und ERNST[4]), FRANSSEN[5])] und seine Verschiedenheit von Dipropylcyanamid mit Sicherheit festgestellt.

[1]) FILETI, M. u. SCHIFF, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **10** (1877) 428. [2]) CHANCEL, F., Bull. Soc. chim. France (III) **9**, 239. Chem. Zbl. (I) **1893**, 602. [3]) COLSON, E., J. chem. Soc. London **111**, 554. Chem. Zbl. (I) **1918**, 81. [4]) v. AUWERS, K. und ERNST, W., Z. physik. Chem. **122** (1926) 217. [5]) FRANSSEN, A., Bull. Soc. chim. France (IV) **43**, 177. Chem. Zbl. (I) **1928**, 2234.

Bezüglich der Konstitution des Cyanamids selbst, seiner Salze und Monoalkylderivate hat sich jedoch eine einhellige Auffassung anscheinend noch nicht durchsetzen können. Aus dem chemischen Verhalten schließen einerseits MULDER und Mitarbeiter[1]), PALAZZO und SCELSI[2]), ROTINI[3]) auf die Carbodiimidform B; dementsprechend formulieren die erstgenannten Autoren ebenso wie SHORT und SMITH[4]) das Dichlorhydrat als:

Carbodiimid-dihydrochlorid C bzw. Chlorharnstoff D

$$ClH_2N:C:NH_2Cl \qquad\qquad Cl_2C(NH_2)_2$$

Andererseits folgern DRECHSEL[5]) sowie ULPIANI[6]) aus dem chemischen Verhalten auf die Amidkonstitution A; erstgenannter faßt daher das Dihydrochlorid auf als

salzsaures Cyanamid E

$$ClH_3N(CNClH)$$

WERNER[7]) endlich gelangt auf Grund der Reaktion des Cyanamids mit salpetriger Säure zur Annahme eines Gleichgewichtes beider Formen A und B in Lösungen (bei 15° etwa 60% Carbodiimid B). Im „RICHTER-ANSCHÜTZ“ Bd. I (1928) wird die Sachlage folgendermaßen kurz geschildert: „Cyanamid $H_2N \cdot C \vdots N$ zeigt einige Reaktionen, nach denen es als Carbodiimid aufzufassen wäre“.

Was die physikalischen Eigenschaften anbelangt, so kommen COLSON (loc. cit.) sowie v. AUWERS und ERNST (loc. cit.) aus refraktometrischen Untersuchungen zu der Ansicht, daß dem Cyanamid eher die Amidform A zuzuschreiben sei; die letzteren Autoren formulieren ihre Stellungnahme folgendermaßen: „Ein sicherer Schluß ist, wie ausdrücklich betont sei, wegen der Verschiedenartigkeit der in Betracht kommenden Elemente und der Eigenart der Verhältnisse nicht möglich; aber ein Wahrscheinlichkeitsargument für die unsymmetrische Formel des Cyanamids darf man in den gefundenen Zahlen doch erblicken. Die Frage, ob etwa im Schmelzfluß dem Amid mehr oder weniger Diimid beigemengt sei, bleibt natürlich offen.“ — Mit

[1]) MULDER, E. und SMIT, J. A. R., Ber. dtsch. chem. Ges. **6** (1873) 655; **7** (1874) 1634. [2]) PALAZZO, F. C. und SCELSI, G., Gazz. chim. Ital. (I) **38**, 659. Chem. Zbl. (II) **1908**, 774. [3]) ROTINI, O. T., Chim. et Ind. **17**, 14. Chem. Zbl. (II) **1935**, 681. [4]) SHORT, W. F. und SMITH, J. C., J. chem. Soc. London **121**, 1803. Chem. Zbl. (III) **1922**, 1341. [5]) DRECHSEL, E., J. prakt. Chem. **11** (1875) 284; **21** (1880) 77. [6]) ULPIANI, C., Gazz. chim. Ital. (II) **38**, 358. Chem. Zbl. (II) **1908**, 1627. [7]) WERNER, E. A., J. chem. Soc. London **107**, 715. Chem. Zbl. (II) **1915**, 533.

dieser Ansicht würde auch qualitativ das hohe Dipolmoment $\mu = 3{\cdot}8$ D.E. übereinstimmen, das DEVOTO[1]) in benzolischer Lösung gemessen hat (für $H \cdot C \vdots N \ldots \mu = 2{\cdot}6$; für $H_3C \cdot C \vdots N \ldots \mu = 3{\cdot}4$). Aus Messungen der Ultraviolettabsorption folgert FRANSSEN (loc. cit.), daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Formen A und B vorliegt, das bei Verdünnung zugunsten der Diimidform verschoben wird; beim Eindampfen einer wässerigen Cyanamidlösung im Vakuum erhielt er ein Produkt, das zwar den gewöhnlichen Schmelzpunkt zeigte, nach dem Absorptionsvermögen aber überwiegnd Carbodiimid war.

Bezüglich der Salze sei noch hinzugefügt, daß STOLLÉ[2]) dem Dinatriumsalz die Formel $Na_2N \cdot C \vdots N$ zuschreibt; damit steht in Übereinstimmung, daß sich die Dialkylcyanamide (vgl. oben) auch aus den Salzen und Alkylierungsmitteln darstellen lassen. In wässeriger Lösung ist nur Mononatriumcyanamid $NaHN \cdot C \vdots N$ beständig (DRECHSEL, loc. cit.); Hydrolyse tritt nur in geringfügigem Ausmaße ein (KAMEYAMA[3])). Dagegen ist anscheinend ein Monochlorhydrat unbekannt und das Dichlorhydrat ist in wässeriger Lösung nahezu vollständig hydrolysiert [HANTZSCH und VAGT[4]), PINCK und HETHERINGTON[5])].

Was die Monoalkylderivate des Cyanamids anbelangt, so dürften sie, ähnlich dem Stammkörper selbst, zur Tautomerie befähigt sein, wenn nicht überhaupt in der Diimidform vorliegen; dafür spricht ihre Bildung aus den entsprechenden Thioharnstoffen und ihre leichte Polymerisation zu Trialkylisomelaminen, die z. B. (PALAZZO und SCELSI, loc. cit.) quantitativ bei der Methylierung von Cyanamid mit Diazomethan eintritt.

Angesichts dieser im allgemeinen doch noch recht ungeklärten Verhältnisse schien es der Mühe wert, zu versuchen, ob nicht die Untersuchung der Schwingungsspektren einen Beitrag zur Lösung des Problems bringen könnte; dies erschien um so hoffnungsvoller, als den beiden zur Diskussion stehenden Cyanamidformen A und B zwei typisch verschiedene und daher, würde man glauben, leicht unterscheidbare Spektren zukommen sollten: Die Form A (Cyanamid

[1]) DEVOTO, G., Gazz. chim. Ital. **63**, 495. Chem. Zbl. (II) **1933**, 3394. [2]) STOLLÉ, R., J. prakt. Chem. **126** (1930) 304. [3]) KAMEYAMA, N., Trans. Amer. electrochem. Soc. **40**, 131. Chem. Zbl. (I) **1923**, 1426. [4]) HANTZSCH, A. und VAGT, A., Liebigs Ann. Chem. **314** (1901) 339. [5]) PINCK, L. A. und HETHERINGTON, H. C., Ind. Engng. Chem. **18**, 629. Chem. Zbl. (II) **1926**, 826.

$H_2N \cdot C \vdots N$) sollte ein dem Methylacetylen oder Acetonitril[1]) ähnliches Spektrum mit zwei Kettenfrequenzen liefern, von denen die eine [$\omega(N \cdot C)$] im Gebiet um 900 cm^{-1}, die andere [$\omega(C \vdots N)$] im Gebiet um 2200 zu erwarten ist. Die Form B (Carbodiimid $HN:C:NH$) sollte ein dem Allen[2]) ähnliches Spektrum aufweisen mit einer starken Linie um 1100 cm^{-1} (symmetrische Schwingung) und einer entweder inaktiven oder höchstens nur ganz schwach aktiven Frequenz im Gebiet um 2000 cm^{-1} (antisymmetrische Schwingung der linearen symmetrischen Kette in einem wegen der Winkelung der NH-Bindung nicht völlig linearen System).

Wir haben daher die Raman-Spektren von Cyanamid und einigen seiner Abkömmlinge aufgenommen, und zwar: Von Cyanamid im festen, geschmolzenen und gelösten Zustand; von Cyanamiddihydrochlorid und Na-Cyanamid in wässeriger Lösung; von Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropylcyanamid und von Dipropylcarbodiimid. Angeschlossen ist endlich eine Wiederholung der Beobachtung an Methylrhodanid, von dem bisher nur ein ganz unvollständiges Spektrum bekannt war, dessen Frequenzwerte wir aber im Abschnitt B der Diskussion zu Vergleichszwecken benötigten. Die Zahlenergebnisse sind im Anhang zusammengestellt. Wir hatten insbesondere beim Cyanamid selbst mit aufnahmetechnischen Schwierigkeiten zu kämpfen, so daß z. B. die an der geschmolzenen Substanz gewonnene Aufnahme nicht von so einwandfreier Beschaffenheit (starker kontinuierlicher Untergrund) ist, wie man es sich für eine völlig gesicherte experimentelle Basis einer Diskussion wünschen möchte. Bei Hinzuziehung der übrigen am festen und gelösten Zustand, an den Salzen und Alkylderivaten gewonnenen Erfahrungen halten wir diese Basis jedoch für hinreichend tragfähig.

Diskussion der Ergebnisse.

A. Vergleichende Betrachtungen.

In Fig. 1 sind die an Cyanamid und seinen Derivaten gewonnenen Raman-Spektren zusammen mit den Spektren einiger strukturähnlicher Körper graphisch dargestellt. Aus der Figur lassen sich mit Sicherheit folgende Feststellungen ablesen:

1. Die dialkylierten Cyanamide Nr. 2 bis 4 weisen eine $C \vdots N$-Frequenz bei 2200 cm^{-1} auf; sie besitzen daher Amidform.

[1]) Vgl. etwa: Reitz, A. W. und Skrabal, R., Mh. Chem. **70** (1937) 398.

[2]) Vgl. etwa: Kopper, H. und Pongratz, A., Mh. Chem. **62** (1933) 78.

Daß im besonderen das Dimethylcyanamid Nr. 4 (und daher sehr wahrscheinlich auch die Moleküle Nr. 2 und 3) nur in dieser Form auftritt, ersieht man daraus, daß sein Spektrum genau den gleichen Typus besitzt wie die Spektren Nr. 5 des Isobutyronitrils (REITZ und SKRABAL, loc. cit) und Nr. 6 des Isopropylacetylens (GREDY[1])), deren Struktur $(H_3C)_2HC \cdot C \vdots X$ gesichert ist. Überdies zeigt die Verteilung der CH-Valenzfrequenzen an, daß im Molekül 4 die Gruppe $N(CH_3)_2$ vorhanden ist, und zwar benachbart mit einer ungesättigten Gruppe[2]).

Fig. 1 RAMAN-Spektren von Cyanamiden und strukturverwandten Körpern.

2. Dialkylcarbodiimid. In Spektrum Nr. 1 fehlt die $C \vdots N$-Frequenz; das streuende Molekül besitzt daher keine $C \vdots N$-Gruppe und ist als Carbodiimid zu formulieren. Dabei bleibt jedoch die allerdings sehr schwache Linie bei 1578, die dem Vorhandensein von nicht kumulierten Doppelbindungen entspricht, ungeklärt.

3. Cyanamid. Vergleicht man nun die Spektren Nr. 7 bis 9, so ergibt sich: Methylacetylen[3]) Nr. 7 und Acetonitril Nr. 8 liefern, abgesehen von der wahrscheinlich zur CH-Bindung der Acetylengruppe gehörigen Linie 640, gleichen Spektraltypus. Beim Übergang

[1]) GREDY, B., Bull. Soc. chim. France **2** (1935) 1951. [2]) KOHLRAUSCH, K. W. F. und Mitarbeiter, Mh. Chem. **68** (1936) 349, 359; **70** (1937) 226.
[3]) GLOCKLER, G. und DAVIS, H. M., J. chem. Physics **2** (1934) 881.

zum Cyanamid Nr. 9 geht die spektrale Ähnlichkeit mehr oder weniger verloren. Zwar weist Nr. 9 eine $CN\vdots$-Frequenz bei 2233 sowie eine NH_2-Frequenz (in der Figur nicht eingetragen) bei 3278 cm^{-1} auf, wie man es von der Form $H_2N \cdot C \vdots N$ erwarten sollte. Die starke Linie bei 1120 als die zweite zur linearen Kette dieser Form gehörige Valenzfrequenz aufzufassen, dagegen spricht jedoch sowohl der hohe Frequenzwert (vgl. Abschnitt B) als die relativ zur $C \vdots N$-Linie hohe Intensität; überdies treten Linien bei 192 und 1580 auf (von denen mindestens die letztere völlig gesichert ist), die nicht zum erwarteten spektralen Typus der Amidform passen. Zum Polymerisationsprodukt Dicyandiamid $(H_2N \cdot CN)_2$, dessen Spektrum bekannt[1]) ist, gehört keine der im Spektrum 9 auftretenden Linien.

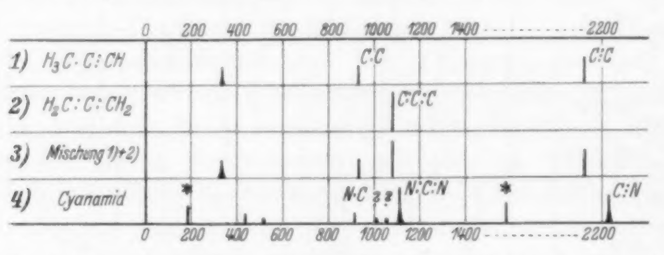


Fig. 2. Vergleich zwischen den Kettenspektren eines Gemisches Methylacetylen + Allen Nr. 3 und dem beobachteten Spektrum Nr. 4 für H_2N_2C.

Aus diesem Befund ist zu schließen, daß im Cyanamid, und zwar sowohl im festen wie im geschmolzenen wie im gelösten Zustand, neben der durch das Vorhandensein einer CN-Frequenz gesicherten Amidform noch mindestens eine zweite Molekülform vorhanden ist. Versucht man, ob man mit der zusätzlichen Carbodiimidform zur Erklärung des Spektrums Nr. 9 auskommt, dann zeigt sich (Fig. 2), daß dies nicht der Fall ist. Man müßte ein Spektrum erhalten, dessen Typus dem einer Mischung von z. B. Methylacetylen + Allen entspricht. In Fig. 2 sind eingetragen: Unter Nr. 1 das Spektrum der zu Methylacetylen gehörigen Kette (also unter Weglassung der CH-Frequenzen); die Intensitäten sind so gewählt, daß der $C \vdots C$-Linie die relative Intensität 3 zukommt. Unter Nr. 2 das Spektrum der Allenkette, das aus einer einzigen Linie besteht, deren relative Intensität mit 4 angesetzt wurde. Unter Nr. 3 die Superposition der Spektren Nr. 1 und 2, das ist jener spektrale Typus, der

[1]) Dadieu, A. und Kohlrausch, K. W. F., Mh. Ch. **57** (1931) 225.

für das Spektrum eines Gemisches Cyanamid + Carbodiimid zu erwarten wäre. Der Vergleich mit dem beobachteten Cyanamidspektrum zeigt qualitative Übereinstimmung, wenn von den mit Stern bezeichneten Linien 192 und 1580 abgesehen wird; diese finden keine Erklärung. Doch ist es zunächst nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß es sich mindestens bei $\Delta\nu = 1580$ um eine *NH*-Deformationsfrequenz handelt; wahrscheinlich aber wird es sich um assoziierte Moleküle handeln.

Das Ergebnis ist somit: Im Cyanamid (fest, geschmolzen, gelöst) sind mindestens zwei Molekülformen im Gleichgewicht vorhanden. Die eine Form ist sicher die Amidform A, die zweite wahrscheinlich die Diimidform B. Möglicherweise ist noch eine dritte Form vorhanden, die das Auftreten der Linien 192 und 1580 zu erklären hätte.

4. Die Salze des Cyanamids gaben in wässeriger Lösung die Spektren Nr. 10 und 11. Das *Na*-Salz Nr. 10 liefert eine (erniedrigte) $C\vdots N$-Frequenz, liegt also, mindestens zum Teil, in der Amidform vor, da Spektrum 10 wahrscheinlich nicht vollständig ist, läßt sich nicht viel mehr sagen.

Im Spektrum Nr. 11 der wässerigen Dihydrochloridlösung fehlt die *CN*-Frequenz. Das streuende Molekül oder Ion enthält somit keine $C\vdots N$-Gruppe, welche Aussage selbstverständlich nur innerhalb der Versuchsempfindlichkeit gilt. Die eingehende Diskussion des gefundenen Spektrums möchten wir jedoch bis zum Vorliegen weiterer Untersuchungen verschieben, da die Verhältnisse mit Rücksicht auf die eintretende Hydrolyse (vgl. oben) und auf die dann bestehende Möglichkeit der Bildung von Harnstoff unter Aufnahme von Wasser bei Belichtung [die Frequenzen 1012(4) und 1587(00) von Spektrum 11 erinnern an die Frequenzen 1000(8), 1593(2b) einer Harnstofflösung!], sowie mit Rücksicht auf andere denkbare Komplikationen doch noch der Klärung bedürfen.

B. Quantitative Betrachtungen zu den Schwingungen der Molekülform $X \cdot C\vdots N$.

Das lineare Molekül $X \cdot C\vdots N$ hat bekanntlich zwei Valenzschwingungen; sie unterscheiden sich dadurch, daß bei der einen („Gleichtakt"-Schwingung, Frequenz ω_1) die beiden Außenmassen X und N sich in gleicher Richtung bewegen, während bei der andern („Gegentakt"-Schwingung, Frequenz ω_2) die Außenmassen einander ent-

gegenschwingen (Modellversuche, siehe TRENKLER[1])). Nach LECHNER[2]) hängen die Frequenzen von den Federkräften und Massen in folgender Art ab:

$$n_1^2 + n_2^2 = f_{12}\frac{1}{\mu_{12}} + f_{23}\frac{1}{\mu_{23}}; \quad n_1^2 \cdot n_2^2 = \frac{f_{12} f_{23}}{\mu_{12}\mu_{23}}\left(1 - \frac{\mu_{12}\mu_{23}}{m_2^2}\right).$$

Darin bedeuten: f_{12} und f_{23} die Federkräfte in den Bindungen $X \cdot C$ und $C \vdots N$, μ_{12} und μ_{23} die „reduzierten Massen" dieser Bindungen $[m_1 = m(X);\ m_2 = m(C);\ m_3 = m(N)]$; $n_i^2 = 5{\cdot}863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega_i^2$, wobei ω in cm^{-1}, m in Atomgewichtseinheiten, f in Dyn/cm gemessen wird.

Die Anwendung dieser Formeln zur Berechnung der Federkräfte f_{12}, f_{23} in Körpern der Form $X \cdot C \vdots N$ findet man bereits bei LECHNER (loc. cit. sowie ausführlicher in der nicht veröffentlichten Dissertation), WEST und FARNSWORTH[3]), GOUBEAU[4]), WOO, LIU und CHU[5]) (Originalarbeit leider nicht zugänglich, Referat in den physik. Ber. wenig verständlich), KONDRATJEW und SSETKINA[6]). Da gewisse Unstimmigkeiten in den Zahlenergebnissen zu finden waren, haben wir die Rechnungen wiederholen lassen; Herrn Dr. O. BURKARD sind wir für die Durchführung derselben zu großem Dank verpflichtet. Seine Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 und in Fig. 3 verwertet.

In Tabelle 1 beziehen sich die Fälle Nr. 1 bis 8 auf Moleküle, Nr. 9 bis 13 auf Ionen. Im einzelnen ist noch dazu zu bemerken:

a) Würde man in Cyanamid Nr. 4 für die tiefere Frequenz an Stelle des Wertes 912 den Wert 1122 der starken Linie von Spektrum 9 in Fig. 1 verwenden, dann wäre erstens zum Unterschied gegen alle andern Fälle der Tabelle 1 die Intensität der $X \cdot C$-Frequenz größer als die der $C \vdots N$-Frequenz; und zweitens erhielte man: $f_{12} = 9{\cdot}23$, $f_{23} = 14{\cdot}96$, also Werte, die ganz aus dem Rahmen der übrigen Beispiele Nr. 1 bis 8 herausfielen. b) Molekül Nr. 8, das bei der Rechnung so behandelt wurde, wie wenn die Methylgruppe nicht vorhanden wäre, paßt als viergliedrige Kette nicht ganz zu den übrigen Beispielen. Wenn allerdings, was ja ungefähr zutreffen dürfte, die Methylgruppe rechtwinklig an die Kette $S \cdot C \vdots N$ angesetzt ist, dann würde ihre Anwesenheit die Eigenfrequenzen der Kette nur wenig stören. c) Bei Jodcyan Nr. 8 wurde nicht so wie bei den andern

[1]) TRENKLER, F., Physik. Z. **36** (1935) 162. [2]) LECHNER, F., Wiener Ber. **141** (1932) 291. [3]) WEST, W. und FARNSWORTH, M., J. chem. Physics **1** (1933) 402. [4]) GOUBEAU, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 912. [5]) WOO, S. C., LIU, T. K. und CHU, T. C., J. Chin. chem. Soc. **3** (1935) 301. [6]) KONDRATJEW, V. und SSETKINA, O., Physik. Z. d. Sowjetunion **9** (1936) 279.

Tabelle 1. Die Federkraft der $C \vdots N$-Bindung.

	Substanz	Frequenzen in cm⁻¹		Kräfte in 10^5 Dyn/cm	
				f_{12}	f_{23}
Moleküle	1. $H \cdot C \vdots N$	3213 (s)	2094 (st)	5·40	17·94
	2. $D \cdot C \vdots N$	?	1906 (m)	?	?
	3. $H_3C \cdot C \vdots N$	917 (m)	2249 (st)	5·19	17·32
	4. $H_2N \cdot C \vdots N$	912 (s)	2233 (m)	5·38	16·98
	5. $Cl \cdot C \vdots N$	729 (st)	2201 (sst)	5·15	16·65
	6. $H_3C \cdot S \cdot C \vdots N$	697 (m)	2153 (sst)	4·46	16·10
	7. $Br \cdot C \vdots N$	580 (st)	2187 (sst)	4·17	16·81
	8. $J \cdot C \vdots N$	470 (m)	2158 (sst)	2·95	16·74
Ionen	9. $[C \vdots N]$	—	2083 (m)	—	16·45
	10. $[HN \cdot C \vdots N]$	?	2092 (st)	?	?
	11. $[O \cdot C \vdots N]$	857 (s)	2192 (st)	4·69	16·57
	12. $[S \cdot C \vdots N]$	750 (m)	2066 (st)	5·34	14·35
	13. $[Se \cdot C \vdots N]$	575	2052	4·14	14·64

Zu Tabelle 1: Nr. 1 und 2, gewöhnliche und „schwere" Blausäure[1]); in letzterer wurde die tiefe Frequenz unseres Wissens bisher noch nicht gefunden. Nr. 3: Acetonitril (letzte Messung REITZ und SKRABAL, loc. cit.). Nr. 4 und 6: Cyanamid und Methylrhodanid (Anhang). Nr. 5, 7 und 8: Halogencyanide (WEST und FARNSWORTH, loc. cit.). Nr. 9: Cyanion (S.R.E., S. 321). Nr. 10: Cyanamidion (Anhang, tiefe Frequenz nicht beobachtet. Nr. 11: Cyanation (GOUBEAU, loc. cit.). Nr. 12: Rhodanidion (S.R.E., S. 320 und LANGSETH, NIELSEN und SORENSEN[2])). Nr. 13: Selencyanidion (KONDRATJEW und SSETKINA, loc. cit. und SPACU[3])).

Fällen am homogenen Zustand, sondern an alkoholischer Lösung beobachtet. d) Für die CN-Frequenz des Selencyanidions Nr. 13 gibt SPACU den höheren Wert 2074 an.

Die für f_{12} und f_{23} gewonnenen Zahlen sind nicht sehr befriedigend: Die Federkraft f_{12} der $C \cdot X$-Bindung ergibt sich durchweg merklich größer als jene Werte, die man für die gleiche Bindung aus den Spektren der Methylderivate $H_3C \cdot X$ ableitet (S.R.E. p. 154); und die Werteänderungen, die f_{23} beim Übergang von einem zum andern System aufweist, erscheinen nicht plausibel.

Doch dürfen diese Zahlen nur als ungefähre Aussage über die Kraftverteilung in $X \cdot CN$ gewertet werden. Denn erstens sind sie aus einem experimentellen Material abgeleitet, das nicht am Gaszustand gewonnen wurde; es ist aber seit langem bekannt (S.R.E.

[1]) DADIEU, A. und KOPPER, H., Wiener Anz. **1935**, 127, N. 13. [2]) LANGSETH, A., NIELSEN, J. R. und SORENSEN, J. U., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 100. [3]) SPACU, P., Bull. Soc. chim. France **3** (1936) 2018.

Kapitel 5 und wertvolle neuere Beiträge insbesondere bei WEST und ARTHUR[1])), daß bei enger Packung polarer Moleküle die zwischenmolekularen Kräfte sich recht merklich auf die Frequenzwerte auswirken können. Zweitens ist zu erwarten[2]), daß der LECHNERsche Potentialansatz, der zu den oben angegebenen und für Tabelle 1 verwendeten Frequenzformeln führt, insofern unzureichend sein wird, als auch Federkräfte f_{13} zwischen X und N vorhanden sein werden. Diese machen sich um so mehr bemerkbar, je stärker bei einer Schwingung die Entfernung zwischen X und N variiert; sie werden daher (vgl. Tabelle 2 und Fig. 3) bei $H \cdot CN$ und $D \cdot CN$ eine Erhöhung beider Frequenzen, in den übrigen Beispielen vorwiegend eine Erhöhung der $X \cdot C$-Frequenz verursachen. Rechnet man aus den so veränderten Frequenzwerten die Kräfte f_{12} und f_{23} nach den LECHNERschen Formeln — man kann nicht aus nur zwei Frequenzen drei f-Werte bestimmen und muß f_{13} unberücksichtigt lassen — dann wird man in $H \cdot CN$ und $D \cdot CN$ beide f-Werte, in den andern Fällen vorwiegend f_{12} zu hoch erhalten. Es ist weiter nicht unplausibel, daß die Vernachlässigung von f_{13} sich im Falle der ionisierten Systeme Nr. 10 bis 13 noch stärker auswirkt. Dies sind nun gerade jene Unstimmigkeiten, die beim Überblicken der f-Werte von Tabelle 1 sofort auffallen.

Schließlich möchten wir mit Rücksicht auf anscheinend nur schwer ausrottbare und bis in die neueste Literatur verfolgbare Mißverständnisse bezüglich der Anwendbarkeit des Begriffes „charakteristische Gruppenschwingung" diese Gelegenheit benützen und die einschlägigen Verhältnisse zunächst an Hand des denkbar einfachsten Falles eines unsymmetrischen linearen Dreimassensystemes nochmals diskutieren:

Qualitativ kann man die Sachlage an folgendem Beispiel überblicken. Mit Hilfe der für diese Zwecke hinreichenden LECHNERschen Näherungsformeln berechnet man die Frequenzwerte ω_1 und ω_2 zweier Systeme $X \cdot C \vdots N$, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die Masse von X einmal gleich 1, das andere Mal gleich 36 ist, während die (ad hoc gewählten) Werte $f_{12} = 5{\cdot}4 \cdot 10^5$, $f_{23} = 17{\cdot}9 \cdot 10^5$, $m_2 = 12$, $m_3 = 14$ beiden Fällen gemeinsam sein sollen. Es ergeben sich folgende Frequenzen:

---

[1]) WEST, W. und ARTHUR, P., J. chem. Physics **2** (1934) 215; **5** (1937) 10.
[2]) ENGLER, W. und KOHLRAUSCH, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 214.

		$\omega(C \cdot X)$	$\omega(C \vdots N)$
für $X' \cdot C \vdots N$	mit $m(X') = 1$	$\omega_2' = 3214$	$\omega_2' = 2094\ \text{cm}^{-1}$
für $X'' \cdot C \vdots N$	mit $m(X'') = 36$	$\omega_2'' = 745$	$\omega_1'' = 2281$

Man wird, wenn man „charakteristische Gruppenschwingungen" erwartet, nicht im Zweifel sein, daß die Zahlen 2094 und 2281 zur $C \vdots N$-, die Zahlen 3214 und 745 zur $C \cdot X$-Schwingung gehören. Nun sagt aber ein allgemeiner Satz der klassischen Schwingungslehre, daß die Frequenzen eines Systems abnehmen müssen, wenn am System nichts anderes geschieht als nur die Vergrößerung irgendeiner Masse. Daraus folgt, daß bei einer gedachten stetigen Massenvergrößerung nicht 2094 nach 2281 übergegangen sein kann[1]), sondern so wie es die Indices der ω anzeigen: 3124 nach 2281 und 2094 nach 745. Daraus folgt weiter, daß die $C \vdots N$-Frequenzen in den beiden Systemen zu verschiedenen Schwingungsformen gehören, ein Sachverhalt, der für die „Gruppenschwingungen" des Systems $X \cdot CY_3$ von einem von uns[2]) schon an anderer Stelle erörtert wurde. Ist nun ω_1 (bzw. ω_2) in dem einen System für $C \cdot X'$ (bzw. $C \vdots N$), im andern aber für $C \vdots N$ [bzw. $C \cdot X''$) „charakteristisch", dann muß es bei allmählicher Vergrößerung der Masse ein Zwischengebiet geben, wo es sinnlos wird, von „charakteristischen Gruppenschwingungen" zu reden oder eine „Zuordnung" zu versuchen.

Empirisch wurden diese Verhältnisse abgeleitet aus den RAMAN-Spektren der Paraffinderivate (KOHLRAUSCH[3])); allgemein theoretisch behandelt wurden sie von BARTHOLOMÉ und TELLER[4]) und von BAUERMEISTER und WEIZEL[5]). Für das hier gewählte spezielle Beispiel $X \cdot C \vdots N$ sind sie quantitativ durch Tabelle 2 und Fig. 3 beschrieben.

Tabelle 2 gibt die aus den LECHNERschen Formeln (siehe oben) berechneten Frequenzwerte ω_1 und ω_2 sowie die Amplitudenverhältnisse a_1/a_2 und a_3/a_2, das sind die Amplituden der Massen X und N

[1]) D. h., daß sich die Kurven $\omega_1 = f_1(m_X)$ und $\omega_2 = f_2(m_X)$ nicht überkreuzen (vgl. auch Fig. 3). Die Ableitung für den Satz, daß zwei Eigenwerte eines quantenmechanischen Systems durch Variation nur eines Parameters im allgemeinen (innerhalb derselben Termgruppe; hier bei Koppelung von Schwingungsformen gleicher Symmetrie) nicht zum Überschneiden gebracht werden können, findet man bei: NEUMANN, J. V. und WIGNER, E., Physik. Z. **30** (1929) 467. [2]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 340. [3]) KOHLRAUSCH, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 61. [4]) BARTHOLOMÉ, E. und TELLER, E., Z. physik. Chem. **49** (1932) 367. [5]) BAUERMEISTER, E. und WEIZEL, W., Physik. Z. **37** (1936) 169.

Tabelle 2. Frequenzen und Amplitudenverhältnisse in $X \cdot C \vdots N$.

$m(X)$	∞	36	12	8	2	1
ω_1	2276	2281	2294	2305	2547	3214
a_1/a_2	0	— 0·05	— 0·17	— 0·28	— 2·44	— 8·25
a_3/a_2	— 0·73	— 0·73	— 0·71	— 0·70	— 0·51	— 0·27
ω_2	569	745	1006	1159	1903	2094
a_1/a_2	0	— 0·86	— 3·17	— 6·04	+ 4·67	+ 1·91
a_3/a_2	+ 1·17	+ 1·34	+ 1·86	+ 2·60	— 1·53	— 1·00

$f_{12} = 5{\cdot}4 \cdot 10^5$; $f_{23} = 17{\cdot}9 \cdot 10^5$; $m_3 = 14$; $m_2 = 12$; m_1 variabel.

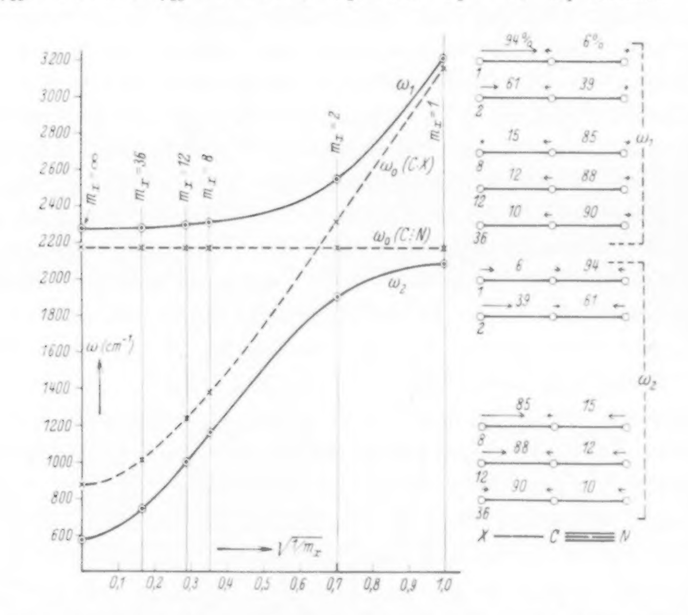


Fig. 3. Frequenzgang und Schwingungsformen für das System $X \cdot C \vdots N$ bei variierter Masse m_X.

bezogen auf die Amplitude von C. In Fig. 3 geben die voll ausgezogenen Linien die Abhängigkeit der ω (Ordinate) von $\sqrt{1/m_X}$ (Abszisse); die gestrichelten Linien geben die Frequenzwerte $\omega_0\,(C \cdot X)$ und $\omega_0\,(C \vdots N)$, die auftreten würden, wenn die Gruppen $C \cdot X$ und $C \vdots N$ selbständig, also noch nicht vereinigt zum System $X \cdot C \vdots N$, schwingen würden. Rechts in der Fig. 3 sind die Schwingungsformen dieses Systems eingetragen für die Fälle $m_X = 1,\ 2,\ 8,\ 12,\ 36$; die Pfeile geben Richtung und Größe der Amplituden an, wenn $a_2 = 1$

gesetzt wird. Die dazugeschriebenen Prozentsätze geben an, wieviel Prozente der Gesamtenergie bei der betreffenden Schwingungsform in der Bindung $C \cdot X$ bzw. $C \vdots N$ lokalisiert sind[1]).

Man liest aus der Figur ab: Im Abszissenbereich von 0 bis ungefähr 0·5 ist ω_1 für $(C \vdots N)$, ω_2 für $(C \cdot X)$ „charakteristisch" insofern, als der Gang beider Frequenzen in Abhängigkeit von m_X annähernd der gleiche ist wie der Gang der ω_0-Frequenzen. In diesem Bereich stecken in der Tat 85 bis 90% der Energie bei ω_1 in der $C \vdots N$-, bei ω_2 in der $C \cdot X$-Bindung. Im Abszissenbereich von ungefähr 0·8 bis 1·0 ist jetzt im Gegensatz zu früher ω_1 für $(C \cdot X)$, ω_2 für $(C \vdots N)$ „charakteristisch", wie Kurvenverlauf und Lokalisierung der Schwingungsenergie dartun. Im Abszissenbereich von etwa 0·5 bis etwa 0·8 [das ist für $\omega_0\ (C \vdots N) \approx \omega_0(C \cdot X)$] kann von „charakteristischen" Gruppenschwingungen nicht gesprochen werden, weil keinerlei Kriterium, weder ein charakteristischer Frequenzgang noch eine charakteristische Schwingungsform, vorhanden ist, das eine Zuordnung ermöglichen könnte.

Die qualitativ ganz gleichen Verhältnisse liegen beim gewinkelten unsymmetrischen Dreimassenmodell vor; setzt man zwei Gruppen mit ganz oder nahe gleichem ω_0 (also z. B. $C \cdot C$ und $C \cdot C$ zu Propan $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_3$; oder $C \cdot C$ und $C \cdot O$ zu Äthylalkohol $H_3C \cdot CH_2 \cdot OH$) zu einem Dreiersystem zusammen, so liefert dieses System eine tiefere Gegentakt- (ω_2) und eine höhere Gleichtaktschwingung (ω_1), die beide Schwingungen des ganzen Systemes und keineswegs „charakteristisch" für eine der Gruppen sind. Die Frequenz 1051 des Äthylalkoholes als charakteristisch für die $C \cdot O$-Bindung bzw. als eine „Schwingung des Alkylradikals gegen die Hydroxylgruppe" anzusehen, wie dies kürzlich wieder GOUBEAU[2]) tut, ist nicht statthaft, wie ja überhaupt die von GOUBEAU gegebene „Schwingungsanalyse" als verfehlt und als ein Rückfall in eine überwundene (hätte man glauben sollen) Periode der Denkweise zu bewerten ist.

Anhang.

1. Cyanamid $H_2N \cdot C \vdots N$ oder $HN : C : NH$ (Fraenkel-Landau). Die Substanz wurde zweimal im Hochvakuum (0·035 mm, 100° bis 110° Luftbadtemperatur) destilliert. Fp. 45° bis 46·5° (Lit. 41° bis 42°). Bisherige Beobachtung: Keine.

[1]) Bei den zum gleichen System gehörigen Schwingungsformen verbraucht jeweils die $C \cdot X$- (bzw. $C \vdots N$-)Bindung in ω_1 ebensoviel Energie wie die $C \vdots N$- (bzw. $C \cdot X$-)Bindung in ω_2. [2]) GOUBEAU, J., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 45.

a) Aufnahme an der Schmelze: Die Substanz wurde einfach ins RAMAN-Rohr geschmolzen. Geringe Mengen Feuchtigkeit scheinen stabilisierend zu wirken; denn bei einem zweiten Versuch, bei dem Feuchtigkeit mit allen Vorsichtsmaßregeln vermieden wurde, trat entsprechend den Angaben in der Literatur alsbald Polymerisation ein. Pl. Nr. 2149, m. F., $\vartheta = 50^\circ$, $t = 10$; schwaches Streuspektrum auf starkem Untergrund; $n = 6$.

$\Delta\nu$ = 429 (1/2), 513 (0)?, 912 (1), 1003 (1/2)?, 1048 (1/2)?, 1119 (4 b), 1580 (2), 2232 (3 b).

b) Aufnahmen an wässeriger Lösung: 3·3 g frisch destillierter Substanz in 1·6 cm³ Leitfähigkeitswasser wird mit Tierkohle behandelt und durch Blaubandfilter filtriert. Pl. Nr. 2161, m. F., $t = 20$; *Ugd* m., *Sp* m.; $n = 6$.

$\Delta\nu$ = 433 (1 b), 522 (0), 1124 (4 b), 1583 (1), 2234 (3), 3278 (0).

c) Aufnahmen am festen Zustand mit „Reflexionsmethode"[1]). Mittel aus sechs Aufnahmen; der Index neben der Erregerlinie gibt an, auf wieviel der sechs Platten die Streulinie gefunden wurde. Die Frequenzwerte sind weniger genau (kleine Dispersion).

$\Delta\nu$ = 192 (2) ($\pm e_5$); 1130 (1) (e_6); 1560 (1/2) (e_5); 2220 (2) (e_6).

2. Natriumcyanamid *Na(HN·CN)*. Da das aus Cyanamid und *Na*-Äthylatlösung erhaltene *Na*-Cyanamid keine brauchbare Lösung lieferte, wurde auf die Isolierung des Salzes verzichtet.

a) 1·4 g frisch destilliertes Cyanamid wurde in einer Lösung von 1·5 g *NaOH* in 3 cm³ Leitfähigkeitswasser gelöst und die Lösung durch ein Jenaer Glasfilter filtriert. Pl. Nr. 2317, m. F., $t = 24$; Pl. 2318, o. F., $t = 12$ (Verfärbung nach gelb); *Ugd* sst., *Sp* s.

b) 1·8 g Cyanamid, 2 g *NaOH*, 3·6 cm³ H_2O; *NaOH* sowohl bei a) als b) im Überschuß. Pl. Nr. 2329, m. F., $t = 24$; Pl. 2330, o. F., Sp. 0·04, $t = 24$; *Ugd* m. bis st., *Sp* s.

$\Delta\nu$ = 1179 (2) (k_2, e_4); 1234 (1)? (k_1, e_1); 2096 (3 b) (k_2, e_4); 3336 (1) (q_2, k_2); 3420 (0 b, zu H_2O) (q_2).

3. Cyanamiddihydrochlorid $(HCl)_2\,(H_2N\cdot CN)$. Herstellung: A. Durch Einleiten von trockenem *HCl*-Gas in eine absolut ätherische Lösung von Cyanamid (DRECHSEL, loc. cit.). a) 6 g Salz werden in 6 cm³ gelöst und 1/2 cm³ Salzsäure (1 : 1) zugefügt; die Lösung wird mit Tierkohle behandelt und durch Blaubandfilter filtriert. b) 2·8 g Salz, 3·4 cm³ H_2O, 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure; nach Behandlung mit Tierkohle Filterung durch ein Jenaer Glasfilter. B. 1 g Cyanamid (frisch destilliert) wurde in 4 cm³ konzentrierter Salzsäure (Überschuß) gelöst und durch Glasfilter filtriert. Aufnahmen: Pl. Nr. 2312, m. F., $t = 24$; Pl. 2313, m. F., Sp. 0·04, $t = 48$; Pl. 2314, m. F., $t = 24$; Pl. 2330, m. F., $t = 36$. *Ugd* m. bis st., *Sp* m.

$\Delta\nu$ = 417 (1/2) (e_4, c_1); 478 (2) (e_4); 581 (0) (e_3); 1012 (4) (f_1, e_4); 1396 (1/2) (e_4); 1587 (00) (e_2); 3241 (0) (e_3).

---

[1]) CONRAD-BILLROTH, H., KOHLRAUSCH, K. W. F. und REITZ, A. W., Z. Elektrochem. **43** (1937) 292.

Dimethylcyanamid $(H_3C)_2N \cdot C \vdots N$. Herstellung (DIELS und GOLLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 3165): Cyanamid wurde in wässeriger Lösung mit Dimethylsulfat und Natronlauge methyliert; das Dimethylcyanamid wurde mit viel Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet, der Ätherrückstand im Vakuum fraktioniert und die Fraktion 60° bis 70° noch zweimal destilliert. $Kp._{15}$ 55·6° bis 57·6°; $Kp._{760}$ 161·8° bis 162·8° (Lit. $Kp._{14}$ 52°; $Kp._{15}$ 68° (?); $Kp._{740}$ 164°) $n_{D,\,19\cdot1} = 1\cdot4089$ (Lit. ?). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2251, m. F., $t = 14$; Pl. 2252, o. F., Sp. 0·04, $t = 20$; *Ugd* m. bis st., bei o. F. s. st.; *Sp* st.; $n = 55$.

$\Delta\nu = 213$ (8 b) ($+k$, i, $\pm e$, c); 281 (1) ($\pm e$?); 327 (1) (e?); 370 (3) ($+k$, $\pm e$, c); 526 (2) (e, c); 596 (0) (e?); 762 (9) (k, i, f, $\pm e$, c); 899 (1) (k?); 1105 (2) (e); 1199 (1) (e); 1332 (1) (e); 1441 (4) k, e); 1485 (2) (k, e); 2206 (8) (q, p, o, k, i, g, e); 2812 (5) (q, k); 2857 (2) (k, e); 2910 (6) (q, p, k, i, e); 2963 (8 b) q, k, i, e); 3009 (6) (q, o, k, e).

Diäthylcyanamid $(H_5C_2)_2N \cdot C \vdots N$. Herstellung aus Silbercyanamid (FILETI und SCHIFF, loc. cit) und Äthyljodid durch 6stündiges Kochen am Rückflußkühler. Nach dem Abfiltrieren des Silberjodids wurde das Filtrat im Vakuum fraktioniert. Die Fraktion 70° bis 75° wurde nochmals destilliert. $Kp._{11}$ 70·6° bis 71·4°; $Kp._{760}$ 185·4° bis 186·4° (Lit. $Kp._{10}$ 68°; $Kp._{760}$ 186° bzw. 190°). $n_{D,\,17\cdot2} = 1\cdot4255$; umgerechnet auf 48°: 1·4119 (Lit. $n_{D,\,48} = 1\cdot4126$). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2254, m. F., $t = 14$; Pl. 2255, o. F., $t = 9$; *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n = 52$.

$\Delta\nu = 181$ (7) ($\pm e$, c, $+b$); 311 (0) (e); 529 (0) (e, c); 622 (0) (k, e, c); 712 (6) (k, i, f, e); 929 (2) (k, i, e); 975 (2) (k, i, e); 1069 (3 b) k, f, e); 1271 (1/2) (k, e); 1450 (5 *b*) (k, f, e); 2201 (6 b) (q, p, k, i, g, f, e); 2739 (0) (p, k?); 2874 (6) (p, k, i, e); 2936 (10 b) (q, p, k, i, e); 2977 (8 b) (q, p, o, k, i, e).

Dipropylcyanamid $(H_7C_3)_2N \cdot C \vdots N$. Herstellung aus Dipropylamin, Kaliumcyanid und Brom in Ligroin (MACKEE, Amer. chem. J. **36** (1906) 208). Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals im Vakuum fraktioniert. $Kp._{10}$ 94° bis 95° (Lit. $Kp._{11}$ 95°); $n_{D,\,24} = 1\cdot4322$ (Lit. $n_{D,\,24} = 1\cdot4300$). v. AUWERS und ERNST (loc. cit.) erhielten nach der MACKEEschen Darstellungsmethode ein reines Produkt; bei uns war die gewonnene Substanz durch Spuren einer stärker brechenden ($n_D = 1\cdot46$..) und wahrscheinlich fluorescenten Beimengung verunreinigt. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2334, m. F., $t = 0\cdot06$; bei Aufnahme o. F. erfolgte Verfärbung nach Gelb mit gleichzeitig auftretendem so starken *Ugd.*, daß die Platte unbrauchbar war.

$\Delta\nu$ 187 (0) ($\pm e$); 319 (1/2), 392 (1), 690 (1/2), 738 (0), 801 (1 b), 859 (1/2), 884 (1/2), 1028 (2), 1106 (1), 1178 (1/2), 1379 (0), 1447 (3 b), 2200 (3) (f, e); 2873 (2), 2933 (2), 2975 (1).

Dipropylcarbodiimid $(H_7C_3)N : C : N(C_3H_7)$. Herstellung (CHANCEL, loc. cit.) aus Dipropyl-thio-harnstoff durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem gelben Quecksilberoxyd in Benzol. Nach dem Abfiltrieren von HgS und Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand (der neben dem Carbodiimid noch Dipropylharnstoff enthält) zweimal im Vakuum destilliert. $Kp._{10}$ 60°; $Kp._{760}$ 168·5° bis 170·5° (Lit. $Kp._{765}$ 171°); $n_{D,\,23} = 1\cdot4445$ (Lit. $n_{D,\,23} = 1\cdot4454$). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. 2322, m. F., $t = 18$, *Ugd* m., *Sp* st.; Pl. 2323, o. F., $t = 12$, *Ugd* st., *Sp* st.; $n = 35$.

$\Delta\nu$ = 239 (1) (*e*); 317 (1) (*e*); 536 (0?) (*e*); 603 (1) (*k, e, c*); 752 (1) (*f, e*); 819 (3) (*k, e*); 885 (1) (*k, e*); 1038 (2) (*k, e*); 1105 (1) (*e*); 1230 (1) (*e*); 1280 (1) (*k, e*); 1347 (1) (*k, e*); 1409 (2) (*e*); 1450 (4 b) (*k, e*); 1578 (0) (*k, e*); 2741 (1) (*k*); 2868 (8) (*k, e*); 2902 (5) (*k*); 2931 (10 b) (*q, k, e*); 2969 (3) *q, p, k*).

Methylrhodanid $H_3C \cdot S \cdot C \vdots N$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp.$_{760}$ 130° (Lit. 133°). Bisherige Aufnahme: PETRIKALN und HOCHBERG[1]). Pl. Nr. 2290, m. F., t = 14; Pl. 2291, o. F., t = 9; *Ugd* s. bis m., *Sp* s. st., n = 44.

$\Delta\nu$ = 189 (10 b) (+ *k*, ± *e*, *c*); 455 (1) (*k, f, e, c*, + *a*); 675 (7) (*k, i*, ± *e*); 697 (5) (*k, i, e*); 769 (0) (*e, c*); 1252 (00) (*e*?); 1318 (1/2) *k, e*); 1430 (1 b) (*k, e*); 2153 (10) (*q, p, o, m, k, i, g, f, e*); 2821 (00) (*k*?); 2940 (10) (*q, p, o, k, i, e*); 3015 (4 b) *q, k, i, e*).

PETRIKALN und HOCHBERG fanden nur sieben Streulinien (gegen 44 bei uns) und nur die RAMAN-Linien 668, 689, 1248, 2146, 2930 (ohne Angabe der relativen Intensität).

[1]) PETRIKALN, A. und HOCHBERG, J., Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 440.

Die lange Lebensdauer angeregter organischer Moleküle, erläutert am Beispiel der Rubrenoxydation.

Von

Hans Gaffron.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 6. 37.)

Bei der durch fluorescierende Farbstoffe (Chlorophyll, Porphyrine usw.) sensibilierten Photooxydation organischer Acceptoren entstehen angeregte Zustände von ungewöhnlich langer Lebensdauer. Die Oxydation der Acceptoren beruht nicht auf einer Aktivierung des Sauerstoffes, sondern auf der Autoxydation der angeregten Acceptoren. Der fluorescierende Farbstoff Rubren hat eine große Affinität zu Sauerstoff und bildet im Licht ein farbloses Peroxyd. Er hat die Eigenschaft, sowohl Sensibilator als auch Acceptor sein zu können. Konzentrierte reine Lösungen dieses Farbstoffes verhalten sich im Licht wie Gemische von Sensibilator und Acceptor. Die von Koblitz und Schumacher bei der Photooxydation des Rubrens erhaltenen Ergebnisse sind, soweit sie von den erwähnten älteren abweichen, wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Umsetzung unter Umständen in einer ganz dünnen Schicht nächst der Gefäßwand sich vollzieht, in der eine konstante kleine Sauerstoffkonzentration nur schwer aufrecht erhalten werden kann. Der Kritik, die diese Autoren an den älteren Versuchen geübt haben, insbesondere der Ablehnung der Annahme langlebiger angeregter Moleküle, kann daher nicht zugestimmt werden. Es wird gezeigt, daß man die Wirkungen des primären normal-kurzlebigen und die des langlebigen Anregungszustandes des Rubrens getrennt beobachten kann. Eine konzentrierte Rubrenlösung, die durch einen fremden Farbstoff sensibiliert wird, gibt bei der Photoxydation eine sehr hohe, von der Konzentration des Sauerstoffes unabhängige Quantenausbeute. In einer verdünnten Rubrenlösung, die viel fremden Acceptor enthält, wird die Quantenausbeute durch die Sauerstoffkonzentration bestimmt. Anders als bei den Porphyrinfarbstoffen und anders als in konzentrierter reiner Lösung findet hier durch Rubren eine Sauerstoffübertragung statt.

Der gelbe fluorescierende Farbstoff Rubren (abgek. *Ru*) $C_{42}H_{28}$ bildet bei Belichtung im gelösten Zustand in Gegenwart von Sauerstoff quantitativ ein farbloses Peroxyd RuO_2. Vor einigen Jahren habe ich zeigen können, daß diese von Moureu und Dufraisse[1]) entdeckte photochemische Reaktion genau der Einsteinschen Wellenlängenbeziehung folgt und maximal die Quantenausbeute 1 gibt[2]). Sie ist demnach keine Kettenreaktion im gewöhnlichen Sinne. Die

[1]) Moureu, Ch., Dufraisse, Ch. und Dean, P., C. R. Acad. Sci. Paris **182** 1440; **183** (1926) 101. [2]) Gaffron, H., Biochem. Z. **264** (1933) 251.

Peroxydbildung besteht jedoch nicht aus der Vereinigung von primär angeregten Rubrenmolekülen mit molekularem Sauerstoff, sondern sie verläuft, wie sich damals ergeben hat, viel komplizierter. Eine belichtete reine Rubrenlösung verhält sich so, als ob sie nicht einen sondern mehrere Stoffe gelöst enthielte, ähnlich den von mir früher untersuchten aus Sensibilator und Acceptor aufgebauten Systemen. Meine Versuche haben auch in der Tat die Existenz von zwei verschiedenen Anregungszuständen des Rubrens bewiesen, von denen der eine als besonders langlebig angesehen werden muß. 1934 ist dann eine Arbeit von BOWEN und STEADMAN[1]) erschienen, die ohne Kenntnis meiner Versuche die Photoxydation des Rubrens untersucht hatten. Da die Meßergebnisse dieser Autoren offensichtlich weniger genau waren, lag für mich kein Grund vor, an der Zuverlässigkeit meiner Messungen zu zweifeln.

Jetzt haben W. KOBLITZ und H.-J. SCHUMACHER[2]) die Oxydation des Rubrens im Licht erneut untersucht. Sie finden ganz erhebliche Abweichungen nicht nur zu den Versuchen von BOWEN, sondern auch zu den meinen. — Und obwohl sie einen Teil meiner Deutung der Rubrenoxydation übernehmen, bestreiten sie gerade das interessanteste Ergebnis — nämlich die langlebige Aktivierung[3]).

Die Photochemie der organischen Moleküle und die Kenntnis der hierbei auftretenden Aktivierungszustände steckt noch in den Anfängen. Schon deshalb sind die Untersuchungen an fluorescierenden organischen Farbstoffen wichtig. Sie haben darüber hinaus aber große biologische Bedeutung[4]), da die gesamte organische Materie mit Hilfe des fluorescierenden Porphyrin-Farbstoffes Chlorophyll aufgebaut wird. Gerade die vergleichenden Untersuchungen über die photochemischen Eigenschaften von Chlorophyll und Rubren haben mich

[1]) BOWEN, E. I. und STEADMAN, R., J. chem. Soc. London **1934**, 1098.
[2]) KOBLITZ, W. und SCHUMACHER, H.-J., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 11. SCHUMACHER, H.-J., Z. Elektrochem. **42** (1936) 522. [3]) Die angebliche Bildung von metastabilem Sauerstoff in vitro und in vivo durch belichtetes Chlorophyll (KAUTSKY, H. und Mitarbeiter, Naturwiss. **19** (1931) 964, zahlreiche Veröffentlichungen bis Biochem. Z. **284** (1936) 412) ist bereits an anderer Stelle (GAFFRON, H., Biochem. Z. **287** (1936) 131) erschöpfend diskutiert worden. [4]) Porphyrine (Spektren und Fluorescenz siehe: STERN, A. und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **175** (1936) 405; **176** (1936) 347) sind auch die Ursache mancher sogenannter Lichtkrankheiten. Vgl.: FISCHER, H., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **132** 12; **138** (1924) 337. HAUSMANN, B., Biochem. Z. **173** (1926) 7. GAFFRON, H., Biochem. Z. **179** (1926) 157.

seinerzeit zu der Vermutung geführt, daß der Farbstoff Chlorophyll in der Pflanze nur als Sensibilator wirkt, und daß es der lebenden Zelle möglich ist, Energiebeträge getrennter Absorptionsvorgänge zu sammeln und für einen Reduktionsprozeß zu verwerten[1]).

Nun betonen KOBLITZ und SCHUMACHER, daß die Grundlage für derartige Überlegungen zunächst einmal einwandfreie Messungen sein müssen. Dieser Ansicht kann man nur beipflichten. Von meinen in den Jahren 1927 bis 1930 ausgeführten Versuchen über die Rubrenoxydation habe ich seinerzeit soviel veröffentlicht, als mir für das Verständnis der wesentlichen Schlußfolgerungen notwendig erschienen ist, in der Meinung, daß es ein leichtes sein würde, diese Versuche zu reproduzieren. Da KOBLITZ und SCHUMACHER meine Versuche nicht bestätigen können, andererseits die behandelten Fragen von allgemeinerem Interesse sind, möchte ich in folgendem zeigen:

1. Daß die verwendete Methode die Quantenausbeute mit einem maximalen Fehler von 5% zu messen erlaubt.

2. Daß die Meßwerte von KOBLITZ und SCHUMACHER bei hohen Sauerstoffdrucken teilweise mit den meinen übereinstimmen, bei niedrigen Sauerstoffdrucken aber nicht richtig sein können, da sie viel zu klein sind.

3. Worin die Schwierigkeiten der Messungen bei niederen Sauerstoffdrucken bestehen und wie diese zu überwinden sind.

4. Daß die beiden verschiedenen Aktivierungszustände des Rubrens ohne jede Rechnung durch einfache Versuche evident gemacht werden können.

Im übrigen sei auf die frühere Arbeit zurückverwiesen.

Methode.

Die Lichtenergie wurde bolometrisch in der Kompensationsschaltung nach E. WARBURG[2]) gemessen. Der von der Rubrenlösung absorbierte Sauerstoff im Differentialmanometer nach O. WARBURG[3]). Die ganze Anordnung entsprach der von O. WARBURG und E. NEGELEIN[4]) für die Bestimmung der Quantenausbeute bei der Assimilation verwendeten, die ich später auch für die Verifizierung des EINSTEIN-

[1]) GAFFRON, H., Biochem. Z. **264** (1933) 251. GAFFRON, H. und WOHL, K., Naturwiss. **24** (1936) 81, 103. [2]) WARBURG, E., Verh. dtsch. physik. Ges. **18** (1916) 245. [3]) WARBURG, O., Über den Stoffwechsel der Tumoren. Berlin: J. Springer 1926. [4]) WARBURG, O. und NEGELEIN, E., Z. physik. Chem. **106** (1923) 191.

schen Äquivalenzprinzipes bei der Photoxydation in Lösungen benutzt habe[1]). Die Methode ist verschiedentlich ausführlich dargestellt worden[2]). Wesentlich gegenüber der Apparatur von KOBLITZ und SCHUMACHER ist, daß Versuchsgefäß und Manometer eine starre Einheit bilden, die als Ganzes mit einer Tourenzahl von 500 pro Minute in gleichzeitig rotierender und schüttelnder Bewegung gehalten wird. Die Druckänderungen im Manometer werden laufend, ohne die Apparatur anzuhalten, auf beiden Schenkeln des Manometers durch zwei Ablesefernrohre verfolgt[1]). Bei passender Belichtung sieht man den Meniscus der Sperrflüssigkeit trotz der heftigen Bewegung als scharfen Strich. Es wird auf hundertstel Millimeter abgelesen, was ohne weiteres möglich ist, da die Unterteilung der Skala sogar die Tausendstel zu schätzen erlaubt. Belichtet wird mit dem monochromatischen Licht der Linien des Quecksilberspektrums. Die Verunreinigungen mit dem Licht von anderer als der gewünschten Wellenlänge erreichten meist nicht ganz 1% der Gesamtintensität. Ein Kriterium hierfür ist, daß die photochemischen Wirkungen im Licht der verschiedenen Spektrallinien sich zueinander genau wie die Wellenlängen der betreffenden Linien verhalten[3]).

Das in der Rubrenlösung absorbierte Licht wird nicht gemessen, sondern Schichtdicke der Flüssigkeit, Konzentration des Rubrens und Farbe des eingestrahlten Lichtes so aufeinander abgestimmt, daß mit vollständiger Absorption des eingestrahlten Lichtes zu rechnen ist. Die absorbierte Energie darf dann gleich der eingestrahlten gesetzt werden und diese ist gleich derjenigen, die im Bolometer angezeigt wird, zuzüglich einer geringen Korrektur für die verschiedenen Reflexionsverluste auf dem Lichtwege einerseits in den Versuchstrog, andererseits in das Bolometer. Der Unterschied in den Lichtwegen besteht hauptsächlich darin, daß der Versuchstrog sich in einem mit destilliertem Wasser gefüllten Glasthermostaten befindet, das Bolometer aber daneben in Luft steht. Die Lichtverluste bei dem Übergang von einem Medium in ein anderes sind nach Möglichkeit direkt gemessen worden. Achtet man darauf, daß die Umstände bei der Messung der Lichtintensität möglichst gleich denjenigen sind, bei denen die Eichung des Bolometers erfolgt ist, so entfallen weitere Korrekturen, die andernfalls für Temperatur, Akkumulatorspannung usw. an-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 755. [2]) Z. B. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethode. Abt. XI, Teil 4, S. 101. [3]) GAFFRON, H., Biochem. Z. **264** (1933) 262; Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 760, 762.

zubringen wären. Die Eichung erfolgt mit der homogenen Strahlung der Hefnerkerze in 1 m Abstand. Da bei den Versuchen mit inhomogenen Lichtbündeln gearbeitet wird, ist darauf zu achten, daß in letzterem Falle die gesamte Strahlung innerhalb einer Blende bekannter Größe auf die wirksame Fläche des Bolometers konzentriert wird.

Mit dieser Apparatur sind im Laufe der Jahre viele Hunderte von Messungen seitens verschiedener Autoren durchgeführt worden, wobei sowohl Bolometer wie Manometer wechselnder Dimensionen benutzt worden sind. Über die allgemeine Brauchbarkeit der Methode besteht kein Zweifel. Die Frage ist, wie weit sie für die Messung der Photoxydation des Rubrens als zuverlässig angesehen werden kann. Hierüber geben am besten einige Beispiele vollständiger Meßdaten Auskunft.

In den folgenden Tabellen bedeutet w den abgelesenen Kompensationswiderstand, e die in der Zeit von 5 Minuten in den Versuchstrog eingestrahlte Energie, h die durch diese Energie erzeugte Druckänderung im Manometer, W die Zahl der absorbierten Kubikmillimeter Sauerstoff, γ die Quantenausbeute.

Da die Druckänderung h sich nicht momentan einstellt, sondern erst nach einiger Zeit ihren konstanten Wert erreicht, erfolgt die Ablesung einige Minuten nach Abschluß der Belichtungsperiode. Bei der großen Empfindlichkeit der Apparatur und den besonderen Eigenschaften des Rubrens ist auch im Dunkeln niemals eine völlige Konstanz der Manometereinstellung vorhanden. Es zeigt sich vielmehr immer ein gleichmäßiger Gang in positiver oder negativer Richtung. Für h wird daher eine Dunkelkorrektur angebracht, die aus dem Mittel der laufenden Druckänderungen vor und nach der Belichtung in einfachster Weise errechnet wird. Diese Korrektur muß selbstverständlich klein gegenüber den durch das Licht erzeugten Druckänderungen sein. Um die absorbierten Kubikmillimeter Sauerstoff unter Normalbedingungen zu erhalten, multiplizieren wir h mit der Gefäßkonstanten K_{O_2}.

K_{O_2} ist gegeben durch:

$$\left(1 + \frac{\frac{(A/2 \cdot 273/T)}{V_g'(273/T) + V_f' \alpha'}}{P_0}\right) \cdot \left(\frac{V_g(273/T) + V_f \alpha}{P_0} + \frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T}\right).$$

Hierin ist:

A = Querschnitt der Kapillare in Quadratmillimeter,
V_g = Volumen des Gasraumes im Versuchstrog in Kubikmillimeter,
V_g' = „ „ „ „ Kontrolltrog „ „

V_f = Volumen der Flüssigkeit im Versuchstrog in Kubikmillimeter,
V'_f = „ „ „ „ Kontrolltrog „ „
P_0 = Normaldruck in Millimeter Sperrflüssigkeit (BRODIEsche Lösung),
T = absolute Versuchstemperatur,
α = BUNSENscher Absorptionskoeffizient für Sauerstoff,
α' = BUNSENscher Absorptionskoeffizient des Gases im Kontrolltrog.
($V_g = V - V_f$, wenn V das Volum des Versuchstroges ist, ebenso $V'_g = V' - V'_f$.) 10000 mm Sperrflüssigkeit = 760 mm Hg.

Die am meisten benutzten Manometer hatten folgende Maße:

Manometer I. Querschnitt der Kapillare A 0·103 mm²
V = Volumen des Versuchsgefäßes (Quecksilbereichung): 56·84 cm³
V' = Volumen des Kompensationsgefäßes: 53·39 cm³

Gefäßkonstante für eine Füllung mit je
30 cm³ Pyridin (bei 18°) 2·92
30 cm³ Benzol (bei 19°) 3·11.

Manometer II. Querschnitt der Kapillare A 0·113 mm².
V = Volumen des Versuchsgefäßes 53·17 (später 53·40) cm³
V' = Volumen des Kompensationsgefäßes 53·87 cm³

Gefäßkonstante für eine Füllung mit je
30 cm³ Pyridin 2·58
30 cm³ Benzol 2·76.

Aus dem Verhältnis von absorbiertem Sauerstoff zu eingestrahlter Energie errechnet man die Quantenausbeute unter der Annahme, daß maximal für jedes absorbierte Lichtquant die Reaktion mit einem Molekül Sauerstoff erfolgen kann, wie folgt:

$W/e = \varphi$ (photochem. Wirkung in mm³/cal gemessen).

Theoretische Ausbeute:

$$\frac{22400 \cdot 10^3 \text{ mm}^3}{N_0 h\nu = 1 \text{ Einstein (cal)}} = \varphi_0 \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{\varphi}{\varphi_0}$$

φ_0 hat für λ 436 mμ den Wert 344, für λ 546 mμ den Wert 431 und für λ 578 mμ den Wert 456.

Fehlerquellen.

Für eine bestimmte Rubrenlösung erhält man γ in aufeinanderfolgenden Messungen mit ausgezeichneter Konstanz. Beispiele: die Tabellen 1, 11 und 13.

Die Abweichungen erreichen etwa 2%, wenn die Messungen an aufeinanderfolgenden Tagen erfolgen (Tabelle 2). Alte Rubrenlösungen, die im Dunkeln unter Stickstoff aufbewahrt werden, ergeben meist innerhalb einer Fehlerbreite von 5% die gleichen Meßwerte.

Tabelle 1. Beispiel eines Versuchsprotokolls.

Man. II. Gas: Luft. K_{O_2}: 2·76. Thermostat: 19·0°. Raumtemperatur: 21°.
cO_2: 1·37 · 10^{-3}. $c\,Ru$: 3·66 · 10^{-2} mol. in Benzol. λ 546 $\mu\mu$.

a) Dunkel 5′: — 0·01 mm
Hell 4′ Dunkel 6′: —12·15 „ } 12·38 mm Korrektur: 0·05 mm in 5′
Dunkel 5′: — 0·23 „
Dunkel 5′: — 0·09 „

b) Hell 4′ Dunkel 6′: — 12·34 „ } 12·50 mm Korrektur: 0·10 mm in 5′
Dunkel 5′: — 0·16 „
Dunkel 5′: — 0·11 „

a) $h = {}^5/_4 \cdot 12{\cdot}23 = 15{\cdot}3$ mm. b) $h = \frac{5 \cdot 12{\cdot}20}{4} = 15{\cdot}25$ mm.

$W = 42{\cdot}2$ mm³. $\varphi = 384$. $W = 42{\cdot}1$ mm³. $\varphi = 383$.
$w = 1000\ \Omega$. $w = 1000\ \Omega$.
$e = 0{\cdot}110$ cal. $\gamma =$ **0·895**. $e = 0{\cdot}110$ cal. $\gamma =$ **0·893**.

Tabelle 2.

Man. I. Gas: Sauerstoff. K_{O_2}: 2·92. Thermostat: 18·4°. Raumtemperatur: 20°.
cO_2: 4·3 · 10^{-3}. $c\,Ru$: 1·85 · 10^{-2} in Pyridin. λ 546 $\mu\mu$.

Dunkel 5′: — 0·15 mm $h = -12{\cdot}08$ mm. $W = 35{\cdot}2$ cmm.
Hell 5′ Dunkel 5′: —12·38 „ $w = 852\ \Omega$. $e = 0{\cdot}129$ cal. $\varphi = 273$.
Dunkel 5′: — 0·24 „ $\gamma =$ **0·646**.

Die gleiche Lösung nach 24 Stunden Thermostat: 18·0°. Raumtemperatur: 21°.
Dunkel 5′: + 0·17 mm
Hell 5′ Dunkel 5′: —13·02 „ } 13·39 mm Korrektur: + 0·06 mm in 5′
Dunkel 5′: — 0·37 „
Dunkel 5′: — 0·05 „
$h = -13{\cdot}57$ mm. $W = 39{\cdot}5$ cmm. $w = 790\ \Omega$. $e = 0{\cdot}139$ cal. $\varphi = 284$.
$\gamma =$ **0·66**.

Man. II. Gas: Luft. K_{O_2}: 2·58. Thermostat: 18·4° Raumtemperatur: 20°.
cO_2: 0·9 · 10^{-3}. $c\,Ru$: 1·85 · 10^{-2} in Pyridin. λ 546 $\mu\mu$.
Dunkel 5′: ± 0·00 mm
Hell 5′ Dunkel 5′: — 9·54 „ } 9·81 mm Korrektur: — 0·05 mm in 5′
Dunkel 5′: — 0·27 „
Dunkel 5′: — 0·10 „
$h = -9{\cdot}65$ mm. $W = 24{\cdot}8$ mm³. $w = 852\ \Omega$. $e = 0{\cdot}129$ cal. $\varphi = 192$.
$\gamma =$ **0·446**.

Die gleiche Lösung nach 24 Stunden Thermostat: 18·0°. Raumtemperatur: 21°.
Dunkel 5′ ± 0·00 mm
Hell 5′ Dunkel 5′ —10·17 „ } 10·43 mm Korrektur: — 0·10 mm in 5′
Dunkel 5′ — 0·26 „
Dunkel 5′ — 0·23 „
$h = -10{\cdot}13$ mm. $W = 26{\cdot}2$ mm³. $w = 790\ \Omega$. $e = 0{\cdot}139$ cal. $\varphi = 189$.
$\gamma =$ **0·440**.

Tabelle 3. Versuche mit Rubren in Pyridin.

Beispiele für den großen Einfluß des Zustands in der Lösung auf die Größe der Quantenausbeute.

a) 1·064 g *Ru* in 50 cm^3 Pyridin gelöst. $cRu = 4 \cdot 10^{-2}$ mol. $T = 18°$. Gas: Luft (21% O_2). λ 546 $m\mu$.

Sofort gemessen. γ: **0·47**.

Rubren aus Pyridin umkristallisiert, mit Petroläther gewaschen. Lösung: $4 \cdot 10^{-2}$ mol. in Pyridin hergestellt, 24 Stunden stehen lassen. $T = 18°$. Gas: Luft. λ 546 $m\mu$.

γ: **0·80**.

b) 0·385 g Rubren, wiedergewonnen aus früheren Versuchen, aus Pyridin durch Abdampfen des Pyridins kristallisiert. Aus Benzin umkristallisiert, in 31 cm^3 Pyridin gelöst.

$cRu = 2{\cdot}33 \cdot 10^{-2}$ mol. Lösung 18 Stunden im Dunkeln gestanden. λ 546 $m\mu$. $T = 18°$.

Gas	γ	
	Nach 18 Stunden	Nach 40 Stunden
21% O_2	0·57	0·73
99% O_2	0·67	0·91

Tabelle 4. Rubren in Pyridin. $T = 18°$.

O_2-Gehalt des Gases in Vol.-Proz.		21		99	
O_2-Konzentration in der Lösung $\cdot 10^{-3}$ mol.		0·92		4·3	
Rubrenkonzentration $\cdot 10^{-2}$ mol.	λ $m\mu$	γ			
		Serie a	Serie b	Serie a	Serie b
0·1	530	0·19		0·39	
0·125	546	0·20		0·40	
0·20	436	0·23		0·44	
0·25	546	0·26		0·52	
0·25	546	0·23		0·40	
0·50	546	0·33		0·62	
0·50	546	0·38			
0·85	546	0·36		0·69	
1·00	546	0·49		0·72	
1·00	546	0·44		0·68	
1·00	436			0·72	
1·85	546		0·44		0·61
2·00	546	0·72		0·82	
2·15	546		0·47		0·62
2·51	546		0·54		0·69
2·93	546		0·56		0·67
3·43	546		0·66		0·75
4·00	546		0·72		0·78
4·00	546		0·77		0·77
5·00	546		0·68		0·84

Tabelle 5.

500 mol. Rubren in Pyridin. Variation des Sauerstoffdruckes.

32·1 mg Rubren im Versuchsgefäß in 30 cm³ Pyridin in Lösung gebracht. $T = 18°$. Gas: 21% O_2 (Luft). 20 Minuten Ausgleich bei offenen Hähnen. Dann geschlossen. Die Lösung gibt positive Drucke, und zwar + 0·4 mm in je 5 Minuten, die mit der Zeit abnehmen. Nach 100 Minuten noch + 0·16 mm in 5′. Jetzt 2′ sehr stark belichtet: − 12·5 mm.

Danach ist die positive Dunkelreaktion verschwunden.

Mit λ 546 mμ belichtet, wird $\gamma = 0·23$ erhalten.

Nach 48 Stunden werden mit dieser Lösung folgende Ergebnisse gefunden:

Volumproz. O_2 in N_2	3	10·1	21	40	55	99	
$= cO_2$ in der Lösung	0·13	0·44	0·92	1·76	2·4	4·4	$\cdot 10^{-3}$ mol.
$\gamma(m/500\ Ru)$	0·066	0·090	0·19	0·23	0·29	0·46	
	Die gleiche Lösung auf $0·9 \cdot 10^{-3}$ mol. *Ru* verdünnt						
$\gamma(0·9 \cdot m/1000\ Ru)$	—	0·09	0·12	0·20	0·25	0·34	

Tabelle 6. Rubren in Benzol. $T = 18°$. λ 546 mμ.

Volumproz. O_2 in N_2 :	8	21	56·4	99
O_2-Konzentration in Benzol $\cdot 10^{-3}$ mol. :	0·52	1·37	3·66	6·45
$cRu \cdot 10^{-2}$ mol.	γ			
0·625	0·34	0·41	0·57	0·66
1·7		0·53	0·68	0·79
2·0	0·66	0·69	0·79	0·85

Tabelle 7. Rubren in Benzol. $T = 19°$. λ 546 mμ.

Volumproz. O_2 in N_2 :	21	99
O_2-Konzentration in Benzol $\cdot 10^{-3}$ mol. :	1·37	6·45
$cRu \cdot 10^{-2}$ mol.	γ	
0·5	0·38	
1·2	0·54	0·78
2·0	0·66	0·82
3·0	0·80	0·92
3·4	0·83	0·93
3·7	0·87	0·96
4·0	0·90	0·95; 0·98
4·5	0·87	0·98; 1·00
5·5	0·97	1·01; 1·02

Völlig abweichende, rasch veränderliche und daher unbrauchbare Werte für γ erhält man, wenn man eine eben bereitete Lösung untersucht. Besonders Pyridin als Lösungsmittel ergab in meinen Ver-

suchen einen ausgesprochenen Zeiteffekt, wie aus Tabelle 3 ersichtlich. Schließlich zeigte sich, daß zwei verschiedene Rubrenpräparate in Pyridinlösung zwar ähnliche Gesetzmäßigkeiten in der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Konzentration der Reaktionspartner erkennen ließen, aber dabei ganz verschiedene Absolutwerte für γ lieferten. Vgl. Tabelle 4 und 5. Diesen Abweichungen bin ich nicht weiter nachgegangen. Ich vermute, daß sie mit Assoziationen der Rubrenmoleküle in Lösung zusammenhängen oder auch mit einem geringen Gehalt des Pyridins an hydrierten Pyridinderivaten. Pyridin als Lösungsmittel wurde darum durch Benzol ersetzt (Tabellen 6 und 7). SCHUMACHER[1]) nimmt an, daß meine Messungen ausschließlich in Pyridinlösung ausgeführt worden seien. Er hat demnach die Hinweise auf Benzol als Lösungsmittel S. 254 und 263 übersehen. Auch ohne diese Hinweise hätte ein Vergleich mit seinen eigenen Messungen ergeben, daß die Quantenausbeute von 1 nur in benzolischer Lösung erreicht wird und deshalb Pyridin als Lösungsmittel bei den Versuchen der Tabelle 7, S. 267, nicht ohne weiteres angenommen werden konnte.

Frisch umkristallisiertes, bei 120° getrocknetes Rubren wurde in der gewünschten Konzentration in Benzol gelöst, die Lösung kurz auf 60° erwärmt und mindestens 24 Stunden im Dunkeln stehengelassen. Mit derart bereiteten Rubrenlösungen habe ich bestimmte Werte von γ in verschiedenen Jahren reproduzieren können.

Viel kleiner als die eben geschilderten Fehler, die auf ungeeigneten Lösungsmitteln usw. beruhen, sind diejenigen, die durch die Dunkelreaktionen des Rubrens entstehen. MOUREU und DUFRAISSE haben gefunden, daß kristallisiertes Rubrenperoxyd bei geeigneter Behandlung (100°; Vakuum) seinen gesamten Sauerstoff abgibt, wobei normales Rubren regeneriert wird. Die Dissoziation des Rubrenperoxydes läßt sich qualitativ auch in Lösung demonstrieren. Einige Kubikzentimeter einer Rubrenlösung in Pyridin werden durch Schütteln an der Luft im Tageslicht entfärbt, bis alle Fluorescenz verschwunden ist. Dann kocht man die Lösung im Dunkeln. Mit der Zeit tritt die gelbliche Fluorescenz des Rubrens wieder auf und schließlich ist soviel Peroxyd zersetzt worden, daß die Lösung wieder deutlich gefärbt ist. Es kann unter diesen Umständen nicht überraschen, wenn man gelegentlich an Rubrenlösungen im Dunkeln

[1]) SCHUMACHER, H.-J., Z. Elektrochem. **42** (1936) 522; KOBLITZ und SCHUMACHER, loc. cit.

manometrisch positive Drucke, also die Abgabe von Sauerstoff feststellt[1]). Da aber diese positiven Drucke besonders groß sind, wenn eine konzentrierte Rubrenlösung, die mit einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre im Gleichgewicht gewesen ist, verdünnt wird, so möchte ich annehmen, daß Rubren im Dunkeln mit Sauerstoff eine dissoziable Verbindung Ru/O_2 von anderer Art, als die des stabilen Rubrenperoxydes RuO_2 eingeht. Bei der Mehrzahl der Messungen überwiegt jedoch eine langsame Autoxydation des Rubrens im Dunkeln. Diese Autoxydation kann natürlich zur Bildung sowohl von Ru/O_2 als auch von RuO_2 führen. Wie sämtliche Tabellen zeigen, sind die Geschwindigkeiten der Dunkeleffekte sehr klein gegenüber denen der Lichtreaktionen. Man könnte daran denken, die Dunkeldrucke dadurch auszugleichen, daß man den Kontrolltrog des Differentialmanometers nicht mit dem reinen Lösungsmittel, wie es hier geschehen ist, füllt, sondern auch mit der Versuchslösung. Dies hat aber den Nachteil, daß der Kontrolltrog einer besonderen Überwachung bedarf, damit nicht — z. B. durch zufällige Belichtung — unbemerkt Fehler auftreten. Weiter würden nach einiger Zeit die Bedingungen in den beiden Trögen durch den wachsenden Anteil an Rubrenperoxyd im Versuchstrog doch wieder so verschieden sein, daß sich die Dunkeldrucke nicht mehr kompensieren. Es ist also besser, die Dunkeldrucke in Rechnung zu setzen, anstatt sie kompensieren zu wollen.

An methodischen Fehlern sind noch folgende zu erwähnen.

Während jeder Messung wird ein Teil des Rubrens in Rubrenperoxyd verwandelt und scheidet für weitere Reaktionen aus. Die Konzentration des Rubrens fällt und mit ihr die Quantenausbeute. Unter normalen Bedingungen sind die durch eine Messung hervorgerufenen Konzentrationsänderungen aber gegenüber der Gesamtkonzentration an Rubren zu vernachlässigen. Da mein Vorrat an Rubren beschränkt war, wurden bei der Untersuchung der Einflüsse verschiedener Sauerstoffkonzentrationen auf die Quantenausbeute bis zu zehn Messungen hintereinander ausgeführt, wenn die Konzentration der Lösung es nur einigermaßen gestattete. Wurden hierbei im ganzen an 400 mm³ Sauerstoff verbraucht, so entsprach das 2 cm³ einer $1 \cdot 10^{-2}$ mol. Rubrenlösung. Bei einem Versuchsvolumen von 30 cm³ betrug dann die Konzentrationsabnahme in einer $1 \cdot 10^{-2}$ mol. Lösung 7%, in einer $2 \cdot 10^{-2}$ mol. Lösung 3·5%, usw.

[1]) Vgl. die Peroxydbildung und -zersetzung bei Aminen. Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 2229.

Andererseits verflüchtigte sich beim Durchleiten von Gas durch das Gefäß und Sättigen der Lösung mit einem neuen Gasgemisch ein Teil des Lösungsmittels. Der hierbei auftretende Fehler kompensiert den eben erwähnten zum Teil. Nach fünfmaligem Gaswechsel war z. B. das Volumen der Flüssigkeit nur 28·7 cm^3 statt der anfangs hineingegebenen 30 cm^3. Dies bedeutet eine Zunahme der Rubrenkonzentration von 4%. Gleichzeitig ändert sich die Gefäßkonstante, sie wird um etwa 1·5% größer.

Da diese Fehlergröße erst im Laufe einer Meßserie erreicht wird, habe ich es unterlassen, Korrekturen für die einzelne Messung einzuführen.

Ergebnisse.

Im Zusammenhang mit den besprochenen Fehlermöglichkeiten beweisen die Tabellen 1 bis 7, daß die Genauigkeit der Methoden bei weitem ausreicht, um folgende Ergebnisse mit Sicherheit festzulegen:

1. In benzolischer Lösung steigt die Quantenausbeute bei der Photoxydation des Rubrens rasch mit seiner Konzentration und erreicht bei einer Konzentration von etwa m/20 den Wert 1, der nicht überschritten wird.

2. Bei hohen Rubrenkonzentrationen ist der Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Quantenausbeute sehr gering und praktisch zu vernachlässigen.

3. Mit fallender *Ru*-Konzentration wächst der Einfluß des Sauerstoffdruckes. Er ist bei kleinen *Ru*-Konzentrationen, d. h. im Gebiet geringer Quantenausbeute, sehr ausgesprochen.

4. Die Quantenausbeute ist unabhängig sowohl von der Intensität wie von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung.

5. Das Lösungsmittel ist von deutlichem Einfluß auf den Ablauf der Reaktion (vgl. Bowen und Steadman[1])).

Diese Ergebnisse sind völlig analog denen, die ich früher mit dem System Chlorophyll + Acceptor erhalten habe. Mit Ausnahme von Punkt 3. Hier besteht ein grundsätzlicher Unterschied.

Die Versuche von Bowen und Steadman[1]).

1934 haben Bowen und Steadman Untersuchungen über die Photoxydation des Rubrens veröffentlicht. Meine Versuche, die in einer mehr biologisch orientierten Zeitschrift und ohne das Wort „Rubren“ im Titel ein Jahr früher erschienen sind, haben sie nicht

[1]) Bowen, E. I. und Steadman, R., J. chem. Soc. London **1934**, 1098.

gekannt. Ihre Ergebnisse bestätigen ohne weiteres alle eben aufgezählten fünf Punkte[1]). Diese qualitative Übereinstimmung ist um so wichtiger, als die von den Autoren benutzte Methode von der meinigen dem Prinzip nach völlig verschieden ist.

Die Lichtintensität wurde von ihnen aktinometrisch oder colorimetrisch gemessen, die Oxydation des Rubrens nicht durch den Sauerstoffverbrauch, sondern durch die visuell nach jeder Belichtung festgestellte Abnahme der Farbintensität. Die Umsätze waren also nicht klein gegenüber der Gesamtkonzentration an Rubren. Die Versorgung der Lösung mit dem Gas von bestimmtem Sauerstoffgehalt erfolgte durch Einleiten eines kontinuierlichen Gasstromes in die Rubrenlösung. Es liegt auf der Hand, daß der Genauigkeit dieser Methode ziemlich enge Grenzen gesetzt sind. Den numerischen Abweichungen zu meinen Versuchen darf man daher keine zu große Bedeutung beilegen.

Die Versuche von Koblitz und Schumacher.

Koblitz und Schumacher haben mit einer Methode gearbeitet, die der meinigen dem Prinzip nach sehr ähnlich ist, besonders im Hinblick auf die ganz andere Methode von Bowen und Steadman. Ihre Ergebnisse aber weichen qualitativ entscheidend von meinen und denen Bowens ab. Es lassen sich zwar Meßpunkte finden, die numerisch ganz leidlich übereinstimmen (vgl. Tabelle 8). Diese gelegentliche Übereinstimmung betrifft aber nur Versuche bei relativ hoher Sauerstoffkonzentration. Im allgemeinen liegen die Werte von

Tabelle 8.
Quantenausbeute bei der Photoxydation des Rubrens in Benzol.
Gegenüberstellung einiger Meßwerte von Koblitz und Schumacher (1937) (aus Figuren entnommen) und Gaffron (1933).

	$c O_2 \cdot 10^{-3}$ mol.	$c Ru \cdot 10^{-2}$ mol.	γ	
			Ga.	Ko. und Sch.
Hohe Sauerstoff-	6·5	5·0	1·0	0·93
konzentration	6·5	1·0	0·73	0·70
	3·6	2·0	0·79	0·73
Kleine Sauerstoff-	0·26	3·0	—	0·4
konzentration	0·04	3·0	0·7	—

[1]) Der Einfluß des Lösungsmittels ist von mir seinerzeit nicht erwähnt, von Bowen und Steadman aber ausführlich diskutiert worden.

SCHUMACHER und KOBLITZ niedriger als die meinen. Dies könnte unter anderem daran liegen, daß die von mir zur Ausrechnung benutzten Konstanten falsch sind, so daß z. B. die Lichtenergie in allen Versuchen um einen bestimmten Faktor zu klein gefunden worden ist. Dies würde die photochemischen Wirkungen zu groß erscheinen lassen. Hiergegen spricht aber, daß ich in vielen Hunderten von Messungen der sensibilierten Photoxydation in Lösungen für γ fast nie Zahlen gefunden habe, die den Wert 1 um mehr als 3% überschritten hätten. Eine falsche Konstante würde außerdem nur die absolute Höhe der Quantenausbeute beeinflussen können, ohne den Charakter der beobachteten Reaktionen zu ändern. KOBLITZ und SCHUMACHER können aber von den das Wesen der Rubrenoxydation kennzeichnenden qualitativen Effekten eigentlich nur den Einfluß des Lösungsmittels bestätigen. Im übrigen finden sie unter allen Bedingungen eine sehr starke Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck, so daß bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen γ rasch gegen Null konvergiert. Ich finde hierfür keine andere Erklärung, als daß in den Versuchen von KOBLITZ und SCHUMACHER Rubrenlösung und überstehendes Gas sich nicht im Gleichgewicht miteinander befunden haben, und daß besonders in der 95% des Lichts absorbierenden Wandschicht Sauerstoffmangel geherrscht hat. Die Messungen von BOWEN und STEADMAN sind wahrscheinlich sehr ungenau, aber die gemessene Geschwindigkeit ist wirklich die der Photoxydation des Rubrens, während mir dies bei den Versuchen von KOBLITZ und SCHUMACHER recht zweifelhaft erscheint. Man kann nicht sagen, daß die Versuche der letzteren Autoren ungenau sind, liegen doch die Meßpunkte auf sehr gleichmäßigen und schön berechenbaren Kurven. Aber die gemessenen Quantenausbeuten sind hier offenbar nur ein Maß für Diffusions- und Konvektionsgeschwindigkeiten. Der Beweis für diese Annahme läßt sich natürlich nur indirekt führen, indem ich zeige, daß man in konzentrierten Rubrenlösungen, die mit äußerst geringen Sauerstoffdrucken im Gleichgewicht stehen, sehr hohe Quantenausbeuten erhält. Dieser Beweis ist bereits in den Meßpunkten der Fig. 4 und 6 und den Zahlen der Tabelle 7 meiner früheren Arbeit[2]) enthalten. KOBLITZ und SCHUMACHER haben aus der großen Diskrepanz zu ihren Messungen geschlossen, daß meine Werte falsch sind. Doch ist leicht einzusehen, daß bei solchen photochemischen Reaktionen ein Fehler eher in der Richtung zu kleiner als

[1]) GAFFRON, H., Biochem. Z. **264** (1933) 251.

zu großer Ausbeuten liegen wird. In folgendem möchte ich deutlich machen, daß meine hohen Quantenausbeuten daher in Wirklichkeit wohl größer als gemessen, sicher aber nicht kleiner sein können, daß sie also als Minimalwerte zu gelten haben.

Photoxydation bei kleinen Sauerstoffdrucken.

Wir haben gesehen, daß bei Sauerstoffpartialdrucken zwischen 10 und 100 % verschiedene Messungen sehr gut übereinstimmen. Wenn wir jetzt zu Sauerstoffpartialdrucken von weniger als 1 % übergehen, so finden wir eine früher nicht beobachtete Streuung der Meßwerte. In diesem Gebiet der niedrigsten Sauerstoffdrucke sind auch die Abweichungen zu den Werten von SCHUMACHER und KOBLITZ am größten. Daraus geht hervor, daß hier eine neue Fehlerquelle auftaucht, die vorher keine merkliche Rolle gespielt hat. Diese Fehlerquelle muß in direkter Beziehung zu der niedrigen Sauerstoffkonzentration in der Versuchslösung stehen. Nun sieht man sofort, daß zwei Komplikationen auftreten, die bei höheren Sauerstoffkonzentrationen kaum in Betracht kommen. Die erste beruht darauf, daß die Sauerstoffkonzentration während der Messung der Quantenausbeute nicht mehr als praktisch konstant angenommen werden kann. Sind im ganzen Versuchsgefäß nur noch 100 mm³ Sauerstoff vorhanden, so bedeutet die Bindung von 50 mm³ Sauerstoff als RuO_2 eine Verminderung der Konzentration auf die Hälfte. Dies würde, wenn eine ausgesprochene Abhängigkeit der Quantenausbeute vom Sauerstoffdruck vorhanden wäre, zu einem starken Abfall der Quantenausbeute während der Messung führen, besonders da eine solche Abhängigkeit bei den in Rede stehenden kleinen Konzentrationen als direkt proportional anzusetzen wäre. Um einen einigermaßen brauchbaren Wert zu erhalten, müssen wir daher in der Lage sein, den Sauerstoffpartialdruck im Gefäß für jeden Zeitpunkt der Messung berechnen zu können.

Die zweite Komplikation liegt in der ungleichmäßigen Verteilung des Sauerstoffes in der Lösung. Bei höheren Rubrenkonzentrationen befindet sich die Mehrzahl der primär angeregten Rubrenmoleküle, deren Reaktionen mit Sauerstoff untersucht werden soll, in einer der bestrahlten Gefäßwand dicht anliegenden Schicht. So schreiben auch KOBLITZ und SCHUMACHER: „Der Absorptionskoeffizient für $\lambda = 436$ mμ ist so groß, daß selbst bei der geringsten von uns verwendeten Konzentration 95 % des Lichtes bereits in einer Schichtdicke von der Größenordnung eines Millimeters absorbiert wurde!"

Würde die Versuchslösung nicht bewegt werden, so würde bereits wenige Sekunden nach Beginn der Bestrahlung diese dem Licht zugekehrte Flüssigkeitsschicht frei von Sauerstoff sein. Die Photooxydation innerhalb dieser Schicht würde nur von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt werden. Die Aufgabe besteht also darin, auch bei den geringsten Sauerstoffkonzentrationen für eine gleichmäßige Verteilung der Reaktionspartner in der Lösung zu sorgen.

Von diesen beiden Schwierigkeiten ist die erste, die rasche Änderung der Sauerstoffkonzentration in der Lösung während der Messung, leicht zu überwinden. Um die absolute Sauerstoffkonzentration während einer Messung einigermaßen richtig aus Anfangs- und Endkonzentration interpolieren zu können, ist es notwendig, die Konzentrationen genauer zu kennen, als sie sich aus der Zusammensetzung des Gases, mit dem das Gefäß zu Beginn der Messungen gefüllt wurde, errechnen läßt. Zu diesem Zweck wird nach Abschluß der Messungen so lange weiter belichtet, bis die negativen Drucke aufhören und auch bei längerer intensiver Belichtung der Meniscus der Sperrflüssigkeit im Manometer sich nicht mehr rührt. Dies heißt, daß im Versuchsgefäß praktisch kein freier Sauerstoff mehr vorhanden ist. Die Differenz zwischen diesem nachträglich gewonnenen Nullpunkt und dem früher gemessenen Stand des Manometers ergibt die im Augenblick der Messung vorhanden gewesene Sauerstoffkonzentration. Gleichzeitig bedeutet dieses Verfahren eine Kontrolle darüber, ob nicht versehentlich eine Gasmischung mit höherem Sauerstoffgehalt benutzt worden ist. Betrachten wir z. B. Tabelle 9, Messung 5. Die vorangehende Messung 4 hatte für die betreffende Rubrenlösung ein γ von 0·68 ergeben bei etwa 50 mm Bd. Sauerstoffpartialdruck. Zu Beginn der Messung 5 sind im Gefäß $47 \cdot 2{\cdot}76 = 130$ mm^3 Sauerstoff vorhanden. Nach der Messung nur noch $24 \cdot 2{\cdot}76 = 66$ mm^3, also die Hälfte. γ aber ist immer noch 0·64! Dasselbe ergibt sich, wenn wir Messung 4 mit Messung 1 vergleichen. Ein Abfall der Sauerstoffkonzentration um 23% ist auf die Größe der Quantenausbeute ohne Einfluß. Diese Messungen beweisen, daß der merkwürdig kleine Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Quantenausbeute in konzentrierten Rubrenlösungen noch bei dem kleinsten Sauerstoffkonzentrationen anzutreffen ist, im Gegensatz zu allen Erwartungen. Da die Änderungen der Quantenausbeute mit fallender Sauerstoffkonzentration, wie wir sehen, an sich klein sind, so müssen es auch

Tabelle 9. **Einfluß von Intensität und Wellenlänge bei kleinen Sauerstoffdrucken.**

Man. II. Gas: Anfangskonzentration 0·66% = 0·043 10^{-3} mol. = 183 mm³.
$c\,Ru$ 3·0·10^{-2} mol. $T = 18{\cdot}5°$. $K_{O_2} = 2{\cdot}76$.

Nr.	λ mμ	Hell Min.	Hell Sek.	Dunkel Min.	mm	h mm	h korr. mm	h korr. in 5′ mm	W mm³	e cal	γ	cO_2 in mm Brodie
				5	− 0·08							66
1	578	2		2	− 8·11	8·34	8·21	20·5	56·5	0·180	**0·69**	
				2	− 0·23							
				4	− 0·11							
												57
2	546	2		1	− 3·65	3·84	3·73	9·33	25·7	0·176	**0·34**	
				2	− 0·19							
				5	− 0·08							
												53
3	546	1		1	− 1·73	1·94	1·87	9·33	25·7	0·176	**0·34**	
				3	− 0·21							
				5	− 0·07							
												51
4	578	1		1	− 3·82	4·09	4·01	20·0	55·3	0·180	**0·68**	
				3	− 0·27							
				5	− 0·09							
												47
5	578	6		4	−22·88	23·11	22·84	19·0	52·3	0·180	**0·64**	
				5	− 0·23							
				5	− 0·09							
												24
6	546	1		4	− 1·32	1·39	1·25	6·25	17·3	0·176	**0·23**	
				5	− 0·07							
				5	− 0·05							
												22
7	546	4	10	2	− 2·29	2·46	2·38	2·38	7·95	0·048	**0·38**	
				5	− 0·17							
				5	− 0·02							
												20
8	546	4	10	2	− 4·41	4·62	4·54	5·50	15·2	0·176	**0·20**	
				4	− 0·21							
				10	− 0·11							
												15·5
9	546 +578	24			−15·31	Absorption des Sauerstoffrestes zur Berechnung der O_2-Konzentration zu Anfang des Versuches						
		6			− 0·14							
		5			− 0·01							
												0

die Fehler sein, die darauf beruhen, daß die Sauerstoffkonzentration während der Messung nicht konstant bleibt.

Anders liegt es mit den Fehlern, die aus der Verarmung der absorbierenden Schicht an Sauerstoff entstehen. Diese sind groß und nicht leicht zu beseitigen. Um eine Anhäufung der aktivierten

Moleküle (*Ru'*) in einer dünnen Schicht zu vermeiden, gibt es drei Mittel. Erstens eine extrem heftige Bewegung der Flüssigkeit im Versuchsgefäß, so daß die Wandschicht fortgesetzt erneuert wird und die angeregten Moleküle sich in der ganzen Flüssigkeit verteilen. Zweitens die Belichtung mit sehr kleinen Intensitäten. Es entstehen dann in der Zeiteinheit nur wenig angeregte Moleküle und die Sauerstoffkonzentration in der absorbierenden Schicht bleibt praktisch dieselbe. Drittens die Aktivierung mit dem Licht einer Wellenlänge, die nur sehr schwach absorbiert wird. Dann ist die Schicht, in der die angeregten Moleküle entstehen, beträchtlich tiefer, die Konzentration an *Ru'* pro Kubikzentimeter gering und die Versorgung mit Sauerstoff leicht. Alle drei Mittel habe ich angewendet. Die Schüttelgeschwindigkeit wurde gesteigert, bis die Quantenausbeute nahezu von der Bewegung der Flüssigkeit unabhängig geworden war. Dabei zeigte sich, daß dieses Mittel versagte; denn sowohl die Verringerung der Intensität, als auch ein Wechsel der Wellenlänge ergaben Änderungen der Quantenausbeute. Offenbar ist auch die heftigste Strömung nicht imstande, den an der Glaswand haftenden Flüssigkeitsfilm rasch zu erneuern.

Tabelle 9, Messung Nr. 6 bis 8 und Tabelle 10 geben charakteristische Beispiele für ein Steigen von γ mit fallender Intensität. In Tabelle 9 bedingt eine Verschiebung der Wellenlänge um 32 mμ von λ 546 mμ auf λ 578 mμ bei Sauerstoffpartialdrucken zwischen 60 und 30 mm Bd. (4·5—2·3 mm *Hg*) eine Steigerung der Quantenausbeute auf das Doppelte, nur weil λ 578 mμ 50mal schwächer absorbiert wird als λ 546 mμ.

Das Ergebnis der Versuche mit kleinen Sauerstoffdrucken lautet daher: γ ändert sich nur wenig, wenn cO_2 in weiten Grenzen schwankt. Die gemessenen absoluten Werte für γ liegen auch in den günstigsten Fällen wahrscheinlich etwas zu niedrig, weil es kaum möglich ist, bei den kleinen Sauerstoffpartialdrucken den Teil der Versuchslösung, in dem sich die Reaktion abspielt, mit diesen Drucken dauernd im Gleichgewicht zu halten.

Ungeachtet dieses Fehlers findet man in konzentrierteren Rubrenlösungen die Quantenausbeute auch bei den kleinsten Sauerstoffkonzentrationen noch ungewöhnlich groß. So ist in einer Lösung mit $cRu = 3 \cdot 10^{-2}$ mol. und $cO_2 = 0{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$ mol. $\gamma = 0{\cdot}7$. Steigern wir in der gleichen Lösung die Sauerstoffkonzentration um das Vierunddreißigfache auf $cO_2 = 1{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$, so wächst γ um 13% auf 0·8! (vgl. Tabellen 7 und 9, ferner Tabellen 10 und 11).

Tabelle 10. Einfluß der Lichtintensität auf die Quantenausbeute bei kleinen Sauerstoffdrucken.

Man. I. Gas: Anfangskonzentration 0·6% O_2 in N_2 mit 5% cO_2. cRu: etwa $2 \cdot 10^{-2}$. Lösungsmittel: Benzol mit 6 Volumproz. Pyridin. $T = 18°$. $K_{O_2} = 3·11$. Wellenlänge: λ 546 mμ. Meßzeit: 300 Sekunden.

Sauerstoffpartialdruck in mm Sperrflüssigkeit zu Beginn der Messung	Eingestrahlte Energie cal	Gemessene Druckänderung mm	Absorbierter Sauerstoff mm³	γ
50	0·045	2·78	8·65	0·45
47	0·085	5·6	17·4	$0·47_5$
43	0·185	8·0	24·9	0·31
39	0·044	2·67	8·30	0·44
b) Der gleiche Versuch mit 21% O_2:				
2100	0·177 0·178	13·3 13·6	41·4 42·3	0·55

Tabelle 11.

Hohe Quantenausbeute bei sehr kleinen Sauerstoffkonzentrationen.

Man. I. $T = 19°$. Gas: Anfangskonzentration 0·6%. Lösungsmittel: Benzol. cRu: $6 \cdot 10^{-2}$ (etwas übersättigt). $K_{O_2} = 3·11$. Wellenlänge λ 546 mμ. Meßzeit: 10 bis 17 Minuten, umgerechnet auf 5 Minuten.

O_2-Partialdruck in mm BRODIE	Eingestrahlte Energie cal	Gemessene Druckänderung mm	Absorbierter Sauerstoff mm²	γ
54 = $0·035 \cdot 10^{-3}$ mol.	0·0183	1·88	5·85	0·745
Nach 24 Stunden				
40 = $0·026 \cdot 10^{-3}$ mol.	0·0180	1·65	5·14	0·66

Diese Ergebnisse beweisen, daß die Quantenausbeute bei der Photoxydation in konzentrierten Rubrenlösungen nicht mit der Sauerstoffkonzentration kontinuierlich gegen Null konvergiert. Die Quantenausbeute stürzt vielmehr, wenn aller Sauerstoff im Versuchsgefäß verbraucht worden ist, von einem ungewöhnlich hohen Wert nach Null hin ab.

Deutung der Ergebnisse.

Die seinerzeit für das Verhalten belichteter Rubrenlösungen gegebene Deutung ist kurz folgende:

Obgleich Rubren eine so ausgesprochene Affinität zu Sauerstoff hat, reagiert das primär durch Lichtabsorption aktivierte Rubren

$$Ru + h\nu = Ru' \quad (1)$$

$$Ru' \rightarrow Ru (+ h\nu) \quad (1a)$$

nicht oder kaum mit molekularem Sauerstoff nach Gleichung (2)

$$Ru' + O_2 = RuO_2 \qquad (2)$$

unter Bildung von stabilem RuO_2. Es geht vielmehr aus den Messungen hervor, daß die Rubrenoxydation hauptsächlich auf zwei anderen untereinander wieder verschiedenen Wegen zustande kommt. In verdünnten Lösungen überwiegt eine Reaktionsfolge, bei der primär aktiviertes (normal-kurzlebiges) Rubren (Ru'), molekularer Sauerstoff (O_2) und inaktives Rubren (Ru) auf irgendeine Weise zusammenwirken, so daß in der Bilanz folgende Gleichung:

$$Ru' + Ru + O_2 = RuO_2 + Ru \qquad (3)$$

zustande kommt.

Für die Art, in der man diese Bilanzgleichung in mindestens zwei chemische Vorgänge zu unterteilen hat, habe ich mehrere Beispiele gegeben. Etwa die Bildung einer dissoziablen Sauerstoffverbindung im Dunkeln, die beim Zusammenstoß mit einem angeregten Rubrenmolekül in stabiles Peroxyd übergeht.

$$Ru + O_2 \rightarrow Ru/O_2; \quad Ru/O_2 + Ru' \rightarrow RuO_2 + Ru. \qquad (3a)$$

SCHUMACHER nimmt jetzt umgekehrt zunächst die Bildung von dissoziablem Peroxyd aus angeregtem Rubren und Sauerstoff und die nachträgliche Stabilisierung durch Stoß mit einem inaktiven Rubrenmolekül an.

$$Ru' + O_2 \rightleftarrows Ru/O_2; \quad Ru/O_2 + Ru \rightarrow RuO_2 + Ru. \qquad (3b)$$

Diese Variante ist bereits 1935 von A. SCHÖNBERG[1]) angegeben worden. Ich möchte sie übernehmen, da ich sie für eine Verbesserung halte, soweit sie die Reaktion des angeregten Ru' mit Sauerstoff betrifft. Das instabile Rubrenoxyd soll aber nach SCHÖNBERG nicht durch Stoß mit einem inaktiven Rubrenmolekül stabilisiert werden. Wahrscheinlicher ist, wie ein weiter unten vorgeführter Versuch zeigt, die Übertragung des Sauerstoffes von Molekül a auf Molekül b, wobei dann das stabile RuO_2 gebildet wird. Also:

$$Ru_a/O_2 + Ru_b \rightarrow Ru_a + Ru_bO_2. \qquad (3b_2)$$

Weiter habe ich früher geschrieben: „Aber weder Gleichung (2) noch Gleichung (3) machen verständlich, warum bei sehr kleinen Sauerstoffkonzentrationen eine große Quantenausbeute gefunden wird. Diese Schwierigkeit wird behoben, wenn wir uns entschließen, einen Aktivierungszustand von sehr langer Lebensdauer einzuführen.

[1]) SCHÖNBERG, A., Liebigs Ann. Chem. 518 (1935) 300.

der nicht bereits nach 10^{-8} Sekunden durch Fluorescenz verlorengeht, sondern der erst nach 10^{-2} oder 10^{-1} Sekunden verschwindet. Während dieser Zeit soll jeder Zusammenstoß mit Sauerstoff erfolgreich sein. Im folgenden soll dieser Zustand als die „sekundäre" Aktivierung bezeichnet werden ..." Dieser zweite aktivierte Zustand Ru'' sollte aus der Reaktion zwischen primär aktiviertem Rubren Ru' und inaktivem aber assoziiertem Rubren Ru_2 hervorgehen. An dieser Auffassung braucht auch heute nichts geändert zu werden.

Die Tatsache, daß Rubren in konzentrierter Lösung sich selbst sensibiliert, steht fest. Welcher Art aber die reagierenden Moleküle sind, bedarf noch der Klärung. Es muß z. B. untersucht werden, in welchem Maße die assoziierten Rubrenmoleküle an der Lichtabsorption beteiligt sind (wahrscheinlich zum überwiegenden Teil) und wieweit sie nach der Absorption des Quantums ungeteilt als Ru'_n oder dissoziiert als Ru' mit gewöhnlichem Ru oder Ru_n reagieren.

Es liegt nahe, ein Schema der Rubrenoxydation aufzustellen, und damit die verschiedenen Wege, auf denen das stabile Rubrenperoxyd entstehen soll, rechnerisch zu prüfen. SCHUMACHER bemängelt an meinem seinerzeit gemachten Ansatz, daß ich der Einfachheit halber die beobachtete lange Lebensdauer von Ru'' als unendlich lang gesetzt habe. Aber angesichts der guten Berechenbarkeit der Ergebnisse, die KOBLITZ und SCHUMACHER erhalten haben, möchte ich selbst einer korrekten Durchführung derartiger Rechnungen nicht die früher erhoffte Beweiskraft zutrauen. Die Beziehungen die in einer belichteten Rubrenlösung zwischen Ru', Ru'', O_2, Ru, Ru_n usw. herrschen, sind so kompliziert, daß man lieber versuchen sollte, einzelne Reaktionen experimentell schärfer zu erfassen. Ein Weg dazu ist die Untersuchung des Rubrens einmal in seiner Eigenschaft als Sensibilator, das andere Mal in seiner Eigenschaft als Acceptor.

Die beiden Anregungszustände des Rubrens.

Die in den vorgelegten Tabellen enthaltenen Ergebnisse erkläre ich mit der Annahme, daß es zwei charakteristisch verschiedene Anregungszustände des Rubrens gibt. Durch Absorption eines Lichtquantes soll ein Anregungszustand normal kurzer Lebensdauer entstehen, durch Sensibilation dagegen ein anderer von abnorm langer Lebensdauer. Wenn es richtig ist, daß die Quantenausbeute bei den Reaktionen des primär angeregten Rubrens entscheidend durch die Sauerstoffkonzentration bestimmt wird, während die Quantenaus-

beute bei den Reaktionen des sensibilierten Rubrens praktisch von ihr unabhängig ist, dann muß dieser Unterschied um so mehr zutage treten, je besser es gelingt, beide Reaktionsweisen voneinander zu trennen. Dies läßt sich folgendermaßen durchführen:

Zu einer sehr verdünnten Rubrenlösung, z. B. m/1000, die für sich bei der Photoxydation nur eine geringe Quantenausbeute liefern würde, geben wir einen fremden Acceptor, etwa Allylthioharnstoff in einer Konzentration, die mit Chlorophyll als Sensibilator bei der Photoxydation erfahrungsgemäß eine Quantenausbeute von ungefähr 1 erreichen würde. In einer solchen Lösung bleicht Rubren bei Belichtung bekanntlich nicht aus, sondern bleibt als reaktionsfähiges *Ru* erhalten, während der Acceptor oxydiert wird (Tabelle 12).

Tabelle 12. Rubren und verschiedene Acceptoren in Pyridin.
$c\,Ru = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ mol. $T = 18°$. λ 525 mμ (Monochromator).

Gas :	Luft 21% O_2	Sauerstoff 99% O_2
Acceptor	γ	
7% Allylthioharnstoff . . .	0·24	0·73
5% Äthylamin	0·15	0·29

Andrerseits lösen wir in einer Rubrenlösung mittlerer Konzentration ein wenig Äthylchlorophyllid und belichten mit einer Wellenlänge, die möglichst nicht vom Rubren, dafür aber vollständig vom Chlorophyll absorbiert wird. Hier kann Rubren nur Acceptor sein.

Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Quantenausbeute bei der Photooxydation in den beiden Systemen muß sich grundsätzlich unterscheiden — und dies ist, wie Fig. 1 zeigt, auch wirklich der Fall.

Die Zahlenwerte sind den Tabellen 13 und 14 entnommen. Kurve I ist ohne die Meßdaten bereits seinerzeit veröffentlicht worden, Koblitz und Schumacher haben sie offenbar übersehen. In der Tabelle 14 findet man außerdem entsprechende Werte für die Photooxydation der verdünnten Rubrenlösung ohne Acceptor. Die Lösungsmittel sind teils Benzol + Pyridin, teils Aceton. Für den Charakter der Kurven ist dieser Unterschied belanglos. Der Versuch mit Chlorophyll als fremdem Sensibilator ist, obgleich er das gewünschte Ergebnis vor Augen führt, keineswegs ideal. Die benutzte Wellenlänge λ 578 mμ wird zum Teil vom Rubren absorbiert. Infolgedessen ist noch ein kleiner Einfluß des Sauerstoffdruckes zu merken.

Tabelle 13. **Sensibilisierung von Rubren durch belichtetes Chlorophyll.** Variierter Sauerstoffdruck. Man. I. $c\,Ru$ etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mol. Lösungsmittel: Benzol mit 6% Pyridin. Enthält außer Rubren noch $0{\cdot}05 \cdot 10^{-2}$ mol. Äthylchlorophillid.

λ	Zeit		Druck-änderung	h	h korr.	h korr. in 5′	W	e	γ	$K_{O_2} = 3{\cdot}11$ cO_2 in mm Brodie
$m\mu$	Hell Min.	Dunkel Min.	in mm	mm	mm	mm	mm³	cal		
a) Sehr kleine Sauerstoffkonzentration. 37 bis 0 mm = $0{\cdot}024 \cdot 10^{-3}$ mol. maximal.										
578		10	— 0·21							
	2	8	— 4·37	4·64	4·40	11·0	34·2	0·183	**0·41**	34
		5	— 0·27							
		5	— 0·13							
	5	5	— 2·70	2·84	2·52	2·52	7·85	0·0467	**0·37**	30
		5	— 0·14							
		5	— 0·11							
	20		—26·5	Absorption des Sauerstoffrestes zur Berechnung der O_2-Konzentration zu Beginn des Versuches						
578	5		— 1·2							
+546	45		— 1·3							
	5		± 0·00							0
b) 21 % $O_2 = 1{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$ mol.										
578		5	— 0·06							
	5	5	—11·85	12·29	11·89	11·9	37·1	0·180	**0·45**	
		5	— 0·44							
		5	— 0·22							
		5	— 0·22							
	5	5	—12·54							
		5	— 0·47	13·33	12·41	12·4	38·6	0·183	**0·46**	
		5	— 0·32							
		5	— 0·22							
c) 56 % $O_2 = 3{\cdot}66 \cdot 10^{-3}$ mol.										
578		6	— 0·05							
	1	4	— 2·89	—	2·85	14·25				
		5	— 0·04							
	2	4	— 5·80	—	5·70	14·25	44·5	0·180	**0·54**	
		4	— 0·08							
	3	4	— 8·83	—	8·70	14·45				
		5	— 0·08							
d) 99 % $O_2 = 6{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$ mol.										
578		5	— 0·04							
	5	5	— 7·59	—	7·50					
		5	— 0·05			—	23·4	0·089	**0·58**	
	5	10	— 7·71	—	7·55					
		5	— 0·06							

Tabelle 14. Sauerstoffübertragung durch belichtetes Rubren auf Allylthioharnstoff.

Variierter Sauerstoffdruck. Lösungsmittel: Aceton mit 4% Pyridin und 1% H_2O. a) $c\,Ru$: 0·9 bis 10^{-3} mol. b) Für die Versuche mit Acceptor: 2·4 g Allylthioharnstoff gelöst in 30 cm³ (fast gesättigt). Thermostat: 18°. Raumtemperatur: 16° bis 17°. $K_{O_2} = 2{\cdot}70$. Wellenlänge: λ 546 mμ. $\varphi_0 = 431$ mm³/cal Meßzeit: 5 Minuten.

Partialdruck des O_2		Eingestrahlte Energie cal	Absorbierter Sauerstoff mm³	γ
10·1	(a)			
	(b)	0·114	13·2	0·27
21	(a)	0·125	10·9	0·20
	(b)	0·122	25·7	0·49
40	(a)	0·121	15·4	0·30
	(b)	0·122	40·4	0·77
55	(a)	0·119	18·4	0·36
	(b)	0·116	45·8	0·92
99	(a)	0·117	22·2	0·44
	(b)	0·115	50·8	1·02

Fig. 1. Die beiden Anregungszustände des Rubrens. Abhängigkeit der Quantenausbeute γ vom Sauerstoffdruck: *I* Rubren als Acceptor. Chlorophyll + Rubren als Sensibilatoren. λ 578 mμ. *II* Rubren als Sauerstoffüberträger. Acceptor: Thiosinamin. λ 546 mμ.

Durch Rubren in verdünnter Lösung findet wirklich eine Sauerstoffübertragung nach Gleichung (3) und ($3\,b_2$) statt, wozu Chlorophyll und andere Farbstoffe, soweit ich sie untersucht habe, nicht fähig

sind[1]). In konzentrierter Lösung dagegen sensibilieren die aktivierten Rubrenmoleküle die inaktiven genau in der gleichen Weise, wie es andere fluorescierende Farbstoffe tun. Da eine von Kautsky[2]) angenommene metastabile oder andere Anregung des Sauerstoffes wohl endgültig außer Betracht bleiben kann[3]), beweisen die Quantenausbeuten bei kleinsten Sauerstoffdrucken, die praktisch nur durch die Acceptorkonzentration bestimmt werden, eine lange Lebensdauer der angeregten Acceptormoleküle. An meiner früheren Auffassung braucht also nichts geändert zu werden.

Es ist von Interesse, daß bei Rubren keine Selbstauslöschung eintritt. Eine Erhöhung der Konzentration erhöht ja die Quantenausbeute, während bei den früher behandelten photochemischen Reaktionen des Chlorophylls und ähnlich wirkender Farbstoffe die Quantenausbeute fällt, wenn die Farbstoffkonzentration ansteigt[1]).

Auf welche Weise eine metastabile Aktivierung der organischen Moleküle zustande kommt, ist zur Zeit noch Gegenstand der Spekulation. Franck und Levy[4]) nehmen die Bildung von Radikalen an. Man vergleiche auch die Diskussionen von A. Schönberg[5]) und Ch. Dufraisse. Jedenfalls scheinen so verschiedene Moleküle, wie Rubrene, Thioharnstoffe und Amine gleichermaßen in diesen Zustand übergehen zu können, indem sie dann äußerst autoxydabel sind. Molekularer Sauerstoff ist daher das bestbekannte Reagens auf solche aktivierte Zustände. Aber es ist mehr als wahrscheinlich, daß unter anderen Bedingungen die gleichen angeregten Zustände zu ganz anderen Reaktionen befähigt sind, die ebenso quantitativ ablaufen wie die Photoxydation. So haben Ghosh und Sen-Gupta[6]) z. B. die von J. Böhi[7]) gefundene photochemische Reduktion des Methylrots durch Phenylhydrazin mit belichtetem Chlorophyll als Sensibilator quantitativ untersucht. Sie finden maximal die Quantenausbeute 1.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 755, 2229; Biochem. Z. **264** (1933) 251. Vgl. auch: Ghosh, J. C. und Sen-Gupta, S. B., J. Ind. chem. Soc. **11** (1934) 65. [2]) Kautsky, H. und Mitarbeiter, Naturwiss. **19** (1931) 964, zahlreiche Veröffentlichungen bis Biochem. Z. **284** (1936) 412. [3]) Gaffron, H., Biochem. Z. **287** (1936) 131. [4]) Franck, J. und Levy, H., Z. physik. Chem. (B) **7** (1935) 409. [5]) Schönberg, A., Liebigs Ann. Chem. **518** (1935) 300. [6]) Ghosh, J. C. und Sen-Gupta, S. B., J. Ind. chem. Soc. **11** (1934) 65. [7]) Böhi, J., Helv. chim. Acta **12** (1929) 121.

Die Oxydation von Rubren im Licht.

Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit von H. Gaffron.

Von

H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 15. 9. 37.)

Es wird gezeigt, daß kein Grund vorliegt, anzunehmen, die Versuchsresultate von Koblitz und Schumacher seien durch Reaktionen in einer Diffusionsschicht oder durch sonstige methodische Fehler beeinflußt. Von Koblitz und Schumacher sind vielmehr Versuche ausgeführt worden, die eindeutig zeigen, daß derartige Effekte keinerlei Rolle spielen. Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit und auch die Deutung werden daher vollständig aufrecht erhalten. Es liegt demnach kein Anlaß vor, anzunehmen, daß bei der Oxydation des reinen Rubrens angeregte Rubrenmoleküle von besonders langer Lebensdauer in maßgebender Weise beteiligt sind.

Aus Angaben von Gaffron, die besagen, daß die Quantenausbeute der Oxydation bei seinen Versuchen völlig verschieden ist, je nachdem die Lösung frisch hergestellt oder 24 Stunden alt ist, wird gefolgert, daß möglicherweise die Unterschiede in den Versuchsresultaten von Koblitz und Schumacher und von Gaffron darauf beruhen, daß Gaffron nicht die reine Rubrenoxydation gemessen hat.

In der voranstehenden Arbeit von Gaffron[1]), die sich mit der photochemischen Oxydation des Rubrens in Lösung von Pyridin und Benzol beschäftigt, wird unter anderem auch an einer Arbeit von Koblitz und Schumacher[2]) Kritik geübt, die das gleiche Thema behandelt und deren Ergebnisse von denen einer früheren Arbeit von Gaffron[3]) in wesentlichen Punkten abweichen. Bevor auf die Ausführungen von Gaffron im einzelnen eingegangen wird, soll vorausgeschickt werden, daß wir die in der Arbeit von Koblitz und Schumacher angegebenen Versuchsresultate und auch ihre Deutung voll und ganz aufrecht erhalten.

Nach einer geschichtlichen Einleitung behandelt Gaffron zunächst in ausführlicher Weise die Genauigkeit seiner Versuchsmethodik und kommt zu dem Ergebnis, daß der maximale Fehler in der Bestimmung der Quantenausbeute seiner Versuche 5% beträgt. Hierzu ist zu bemerken, daß im allgemeinen die Eichung eines Bolo-

[1]) Gaffron, H., Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 437. [2]) Koblitz, W. und Schumacher, H.-J., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 11. [3]) Gaffron, H., Biochem. Z. **264** (1933) 251.

meters mit einer Hefnerlampe nur auf etwa $\pm 2\%$ genau ist und daß bei einer gewöhnlichen Quecksilberlampe, auch wenn sie einigermaßen konstant belastet wird, Schwankungen von 5 und mehr Prozent nicht selten sind. Bei der Versuchsanordnung von GAFFRON ist fernerhin für die Reflexionsverluste des Lichtes an der sicher nicht „idealen" Glaswand des Thermostaten und an der Bodenfläche des Reaktionsgefäßes, die anscheinend nicht optisch plan war, zu korrigieren. Dies ist besonders, wenn das Licht nicht homogen und parallel ist[1]), nicht sehr genau möglich. Man sollte hiernach annehmen, daß die Genauigkeit einer Einzelbestimmung erheblich geringer ist, als angegeben wurde. Die Tatsache, daß die von GAFFRON maximal gefundene Quantenausbeute nur 1·03 Moleküle/$h\nu$ beträgt, ist durchaus keine Bestätigung seiner Angabe, da ja möglicherweise unter diesen Bedingungen die wirkliche Quantenausbeute erheblich tiefer liegt.

Bei den Versuchen von KOBLITZ und SCHUMACHER wurde zunächst großer Wert darauf gelegt, möglichst homogenes und paralleles Licht zu erhalten, ferner besaß das Reaktionsgefäß, von der Firma Schott u. Gen. (Jena) geliefert, eine plane Bodenplatte und, was das wesentlichste ist, die Lichtenergie wurde mit einer MOLLschen Flächenthermosäule an derselben Stelle im Thermostaten gemessen, an der sich bei den Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit das Reaktionsgefäß befand.

Diese Betrachtungen über die Versuchsgenauigkeit sind indessen an sich für den Kernpunkt der Frage nicht sehr wesentlich. Sie sind nur angeführt, um zu zeigen, daß die Bestimmung der Quantenausbeute von KOBLITZ und SCHUMACHER sicherlich eine größere Genauigkeit besitzt als die von GAFFRON.

Was nun die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration über der Lösung betraf, so war diese bei KOBLITZ und SCHUMACHER ohne jede Korrektur während des ganzen Versuches gegeben. Es wurde nämlich stets nur mit reinem Sauerstoff gearbeitet, der zugelassen wurde, nachdem die völlig entgaste Lösung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte. Da praktisch innerhalb eines Versuches bei konstantem Druck gearbeitet wurde, so wurde die Konzentration des Sauerstoffes auf diese Weise so genau bestimmt wie das überhaupt möglich ist.

[1]) GAFFRON, H., S. 440 unten.

Die Druckmessungen bei KOBLITZ und SCHUMACHER wurden an einem *Hg*-Manometer ausgeführt, dessen innere Weite 12 mm betrug, so daß sich der Meniscus in reproduzierbarer Weise ausbilden konnte. Die Genauigkeit der Ablesung betrug $^1/_{25}$ mm.

GAFFRON bestimmte die Drucke an seinem Manometer, das mit einer wässerigen Lösung gefüllt war, durch Fernrohrablesungen auf 0·01 bis 0·001 mm. Der Querschnitt seines Manometers betrug 0·113 mm². Die Genauigkeit der Fernrohrablesung kann dabei nicht ausgenutzt werden, zumal wenn infolge einer Dunkelreaktion Änderungen im Manometer von der Größenordnung $^1/_{10}$ mm auftreten.

Es dürfte hiernach keinerlei Zweifel bestehen weder hinsichtlich der Bestimmung des absorbierten Lichtes noch für die Druckmessung, daß die Methodik von GAFFRON gegenüber der von KOBLITZ und SCHUMACHER angewendeten irgendwelche Vorzüge nicht besitzt.

Um nun die Unterschiede in den Ergebnissen der beiden Arbeiten zu erklären, schreibt GAFFRON auf S. 450 seiner Arbeit: „Die gemessenen Quantenausbeuten von KOBLITZ und SCHUMACHER sind offenbar nur ein Maß für Diffusions- und Konvektionsgeschwindigkeiten.“ Das würde freilich den Unterschied der beiderseitigen Messungsergebnisse verständlich machen. Aber dieser Behauptung fehlt jede sachliche Begründung.

Ganz analoge Versuche wie sie GAFFRON beschreibt, um nachzuweisen, daß bei seinen Untersuchungen Reaktionen in der Diffusionsschicht ohne Bedeutung sind, sind nämlich, wie ausdrücklich betont wurde, auch von KOBLITZ und SCHUMACHER[1]) gemacht worden.

Zunächst wurde eine außerordentlich intensiv wirkende Schüttelvorrichtung benutzt, die das Reaktionsgefäß in sehr schnelle, heftige seitliche Schwingungen kleiner Elongation versetzte. Die Folge hiervon war, daß ein großer Teil der Lösung zerspritzte und der Rest stark durcheinander gewirbelt wurde. Ferner wurde die Lichtintensität variiert und gerade die Tatsache, daß die Geschwindigkeit proportional mit der absorbierten Lichtenergie verlief, wurde als Kriterium dafür angesehen, daß die Versuchsanordnung einwandfrei arbeitete. Im übrigen ist zu sagen, daß die gute Reproduzierbarkeit der Resultate und die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender *Ru*-Konzentration anwächst, an sich schon hätte

[1]) KOBLITZ und SCHUMACHER, loc. cit., S. 17.

genügen müssen, um jeden davon zu überzeugen, daß es sich hier nicht um Diffusions- oder Konvektionseffekte handelt[1]).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß kein sachlicher Grund vorliegt, an den in der Arbeit von KOBLITZ und SCHUMACHER gemachten Angaben zu zweifeln, die Versuchsresultate und die hieraus gezogenen Schlußfolgerungen bleiben vielmehr erhalten.

Rein qualitativ stimmen die aus den Versuchen von KOBLITZ und SCHUMACHER folgenden Ergebnisse mit denen GAFFRONS in einer Anzahl von Punkten überein[2]). Aus der Arbeit von KOBLITZ und SCHUMACHER folgt nämlich:

1. Das Lösungsmittel ist von Einfluß auf den Reaktionsablauf.

2. Die Quantenausbeute liegt unter 1 Molekül/$h\nu$ und erreicht den Endwert 1 asymptotisch bei hoher *Ru*-Konzentration.

3. Der T.K. ist sehr klein.

4. Die Q.A. ist unabhängig von der Lichtintensität.

5. Der Einfluß des O_2 macht sich bei kleinerer *Ru*-Konzentration in stärkerem Maße bemerkbar als bei größerer *Ru*-Konzentration.

Diese Ergebnisse sind mit den Angaben von GAFFRON verträglich. Der prinzipielle Unterschied liegt in der quantitativen Wirkung des Sauerstoffes. Während GAFFRON[3]) findet, „daß die Quantenausbeute erst, nachdem aller Sauerstoff verbraucht ist, von einem ungewöhnlich hohen Wert nach Null hin abstürzt", finden KOBLITZ und SCHUMACHER einen kontinuierlichen Abfall der Quantenausbeute mit sinkendem Sauerstoffdruck.

Zur Deutung ihrer Versuche haben KOBLITZ und SCHUMACHER ein Schema aufgestellt, das in befriedigender Weise die experimentell gefundenen Resultate wiederzugeben gestattet. Es ist selbstverständlich, daß diese Übereinstimmung kein eindeutiger Beweis für die Richtigkeit des Schemas ist. Immerhin wird man von einem „richtigen" Schema stets verlangen, daß es die Experimente darzustellen

[1]) Die Angabe von GAFFRON S. 452, daß der Sauerstoff innerhalb einer Schicht von 1 mm Dicke innerhalb weniger Sekunden verbraucht wird, falls die Schicht nicht erneuert würde, ist dahin zu korrigieren, daß bei der von uns angewendeten Lichtintensität und einem O_2-Druck von 0·1 Atm. diese Zeit einige Minuten beträgt.

[2]) Von KOBLITZ und SCHUMACHER ist bedauerlicherweise angenommen worden, daß die Versuche von GAFFRON in Lösung von Pyridin ausgeführt wurden, während in Wirklichkeit auch solche in benzolischer Lösung gemacht wurden. Die wesentlichen Unterschiede in den Ergebnissen bleiben jedoch bestehen.

[3]) GAFFRON, loc. cit., S. 455.

vermag, und es hat nicht viel Sinn ein Teilschema aufzustellen, das man nicht irgendwie durchrechnen oder an Hand von Versuchen prüfen kann.

Die Kinetik der Rubrenoxydation ist sehr kompliziert[1]). Es lassen sich jedoch bestimmte Hinweise für die das Schema aufbauenden Gesamtreaktionen herleiten.

Vor allem kann nahezu mit Sicherheit angenommen werden, daß zum mindesten zwei in verschiedener Weise „angeregte" Rubrenmoleküle das Reaktionsgeschehen bestimmen. Der wesentliche Unterschied in den Auffassungen ist nun der, daß KOBLITZ und SCHUMACHER zur Darstellung ihrer Versuche mit angeregten Rubrenmolekülen einer Lebensdauer der Größenordnung 10^{-7} Sekunden auskommen, während GAFFRON für diese eine Lebensdauer von 10^{-2} bis 10^{-1} Sekunden beansprucht.

Es kann von mir nicht mit Sicherheit angegeben werden, wodurch die unterschiedlichen Ergebnisse von GAFFRON und von KOBLITZ und SCHUMACHER begründet sind — die Methode von GAFFRON, lediglich aus der Tatsache, daß Unterschiede bestehen, die Behauptung herzuleiten, die Versuche des anderen seien falsch, halte ich nicht für zweckmäßig — doch soll auf folgende Angaben von GAFFRON hingewiesen werden.

GAFFRON schreibt nämlich auf S. 445 seiner Abhandlung: „Völlig abweichende, rasch veränderliche und daher unbrauchbare Werte für γ (das ist Q.A.) erhält man, wenn man eine eben bereitete Lösung untersucht ... Zwei verschiedene Rubrenpräparate ... lieferten ganz verschiedene Absolutwerte für γ." Aus diesen Angaben folgt eindeutig, daß bereits im Dunkeln chemische Reaktionen in der Lösung stattfanden, durch die die Kinetik der späten Oxydation im Licht in maßgebender Weise beeinflußt werden kann. Es ist infolgedessen nicht möglich, aus solchen Versuchen irgendwelche Schlüsse auf die reine Rubrenoxydation zu

[1]) Die Versuche von BOWEN und STEADMAN (J. chem. Soc. London **1934**, 1098) können nicht als Bestätigung der Versuche von GAFFRON angesehen werden. BOWEN und STEADMAN können ihre Ergebnisse mit Hilfe des einfachen Schemas:

$$Ru + h\nu = Ru'$$
$$Ru' \rightarrow Ru$$
$$R' + Ru + O_2 = RuO_2 + Ru$$

erklären. Dieses Schema ist aber ebensowenig mit den Versuchen von GAFFRON wie mit denen von KOBLITZ und SCHUMACHER verträglich.

ziehen, vor allem kann man nicht auf Grund solcher Versuche die Ergebnisse anderer Autoren irgendwie kritisieren.

Ich möchte betonen, daß Dr. KOBLITZ bei seinen zahlreichen Versuchen niemals derartige Effekte bemerkt hat, obwohl er ganz frisch hergestellte wie auch Stunden und mehrere Tage alte Lösungen benutzt hat. Wir haben auch, nachdem die Vorversuche mit Rubren, das uns freundlicherweise von anderer Seite zur Verfügung gestellt worden war, ausgeführt waren, im hiesigen Organisch-chemischen und im eigenen Institut mehrere Male Rubren hergestellt. Mit diesen Präparaten wurden stets die gleichen Ergebnisse erzielt.

Herr GAFFRON hat nicht festgestellt, worauf diese Effekte bei seinen Versuchen zurückzuführen sind. Es ist demnach durchaus möglich, daß seine Lösungen Fremdsubstanzen enthielten, die für die von ihm gemachten Ergebnisse verantwortlich zu machen sind.

In benzolischer Lösung scheinen ähnliche Effekte aufgetreten zu sein, denn es wird von GAFFRON ausdrücklich betont[1]), daß die Lösung erst kurze Zeit auf 60° erwärmt und dann 24 Stunden stehengelassen wurde, bevor sie zu Versuchen verwendet wurde. Eine derartige Präparation war offensichtlich notwendig, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

An sich wäre es natürlich auch möglich, daß unsere Versuche durch eine dem Rubren beigemengte Verunreinigung gefälscht worden wären. Wir haben aber niemals Anhaltspunkte gefunden, die auf eine derartige Möglichkeit hinweisen. Da die Angaben von GAFFRON für seine eigenen Versuche einen derartigen Einfluß von Fremdsubstanzen durchaus offen lassen, so müssen wir unsere Resultate denen GAFFRONS vorziehen. Dementsprechend haben wir auch keinen Grund anzunehmen, daß bei der Oxydation des reinen Rubrens angeregte Rubrenmoleküle von besonders langer Lebensdauer von Bedeutung sind.

[1]) GAFFRON, loc. cit., S. 446.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Kristallchemie der Nitrate einwertiger Kationen. III[1]).

Von

Chr. Finbak, O. Hassel und **L. C. Strømme.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 9. 37.)

Es wird eine Übersicht gegeben über die Kristallstrukturen der Alkalinitrate sowie deren gegenseitige geometrische Beziehungen. Die Struktur der Hochtemperaturmodifikation des Rubidiumnitrats wird bestimmt.

Allgemeine Übersicht über die Alkalinitrate.

Wenn man die gegenseitigen kristallographischen Beziehungen der Alkalinitrate an Hand des Materials zu beurteilen sucht, das vor der Anwendung von Röntgenmethoden gesammelt war, etwa mittels der Zusammenstellung P. v. GROTHS[2]), bekommt man nur den Eindruck, daß die Kristallchemie dieser Verbindungen recht kompliziert sein dürfte. Das mittels Röntgenuntersuchungen gesammelte Material hat jedoch schon so viel Klarheit geschaffen, daß es jetzt möglich erscheint, die wesentlichen Züge anzugeben.

$LiNO_3$ und $NaNO_3$ haben bei gewöhnlicher Temperatur Calcitstruktur, in $NaNO_3$ setzt bei höherer Temperatur Rotation der NO_3-Ionen ein, und zwar um die trigonale Achse, das Elementarrhomboeder der Hochtemperaturform hat deshalb nur die halbe Höhe des Calcitrhomboeders und umfaßt nur e i n $NaNO_3$.

Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form des KNO_3 ist rhombisch, pseudohexagonal und entspricht dem Aragonit[3]), bei höherer Temperatur erfolgt Umwandlung in eine trigonale (rhomboedrische) Struktur mit rotierenden NO_3-Ionen völlig analog derjenigen des Natriumnitrats[4]). Bei höherem Druck ist bei gewöhnlicher Temperatur noch eine dritte, wiederum trigonale Modifikation stabil, die auch als instabile Modifikation bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur durch rasches Abkühlen der gut getrockneten Hochtemperaturform erhalten werden kann. Nach T. F. W. BARTH und C. J. KSANDA[4]) soll diese „Druckmodifikation" einen neuen

[1]) Zweite Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **37**. [2]) GROTH, P., Chemische Kristallographie II, 57. [3]) EDWARDS, D. A., Z. Kristallogr. **80** (1932) 154. [4]) BARTH, T. F. W. und KSANDA, C. J., Carnegie Inst. Year Book **1932—33**, 60.

bisher unbekannten Strukturtypus realisieren. In der vorigen Mitteilung über die Kristallchemie der Nitrate haben wir jedoch zeigen können, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß hier Calcitstruktur vorliegt.

Die Struktur der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Kristalle des $RbNO_3$ konnte bisher nicht eindeutig festgestellt werden. Sie ist wahrscheinlich rhombisch, jedoch mit bedeutender Annäherung an hexagonale Symmetrie[1]). Die Anordnung der *Rb*-Ionen und der Mittelpunkte der NO_3-Ionen ist aber pseudokubisch und wird durch den Übergang in die bei höherer Temperatur stabile kubische Form ($CsCl$-Struktur) sehr wenig geändert[2]). Der Übergang zwischen diesen beiden Modifikationen des $RbNO_3$ ist dementsprechend ausgesprochen reversibel. Einzelkristalle der rhombischen Form können durch Erhitzen in die kubische Form, und diese wieder durch Abkühlen in die rhombische Form umgewandelt werden, ohne daß die Kristalle ihre Homogenität einbüßen. Durch weiteres Erhitzen der kubischen Kristalle des $RbNO_3$ entsteht eine dritte (trigonale) Modifikation. Dieser Übergang hat einen weniger reversiblen Charakter. Man konnte nun vermuten, daß diese Modifikation mit der Hochtemperaturform des $NaNO_3$ bzw. KNO_3 übereinstimmen würde. Versuche, die wir anstellten, haben diese Vermutung tatsächlich bestätigt (siehe weiter unten). Es handelt sich also hier um eine Modifikation, in der die Nitrationen um die trigonale Achse rotieren. Es ist dies theoretisch sehr interessant, weil es unzweideutig beweist, daß die Nitrationen bei Erhöhung ihrer Rotationsenergie von ungeordneter Rotation in Rotation um ihre Hauptachse übergehen.

Das $CsNO_3$ existiert in zwei Kristallformen, die den beiden zuerst genannten Formen des $RbNO_3$ völlig analog sind[2]). Die kubische Form des $CsNO_3$ schmilzt jedoch, ohne zuerst wie $RbNO_3$ in eine trigonale Modifikation umgewandelt zu werden.

Die Fig. 1 soll die gegenseitigen geometrischen Beziehungen der Alkalinitratstrukturen veranschaulichen. I bzw. I′ zeigen die hexagonale bzw. die rhombische Elementarzelle, die für $RbNO_3$ und $CsNO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur in Frage kommen. In I sind sämtliche Lagen der *Rb*-(*Cs*-)Ionen eingezeichnet worden; in I′, II und III sind

[1]) PAULING, L. und SHERMAN, J., Z. Kristallogr. **84** (1933) 213. [2]) FINBAK, C. und HASSEL, O., J. chem. Physics **5** (1937) 460 und Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 25.

nur diejenigen Lagen, die in I gezeichnet sind, berücksichtigt worden. I enthält 9 „Moleküle" des Nitrats, I' 18 „Moleküle". II stellt die zugrunde liegende (kubische) Elementarzelle mit einem „Molekül" dar, also etwa die Zelle des kubischen $RbNO_3$ ($CsNO_3$ usw.). III ist endlich die calcitähnliche, rhomboedrische Elementarzelle mit zwei „Molekülen" Nitrat und dem Rhomboederwinkel 60°. Die gefundenen Calcitstrukturen zeigen allerdings hiervon erheblich abweichende Winkel (etwa 46° bis 47°).

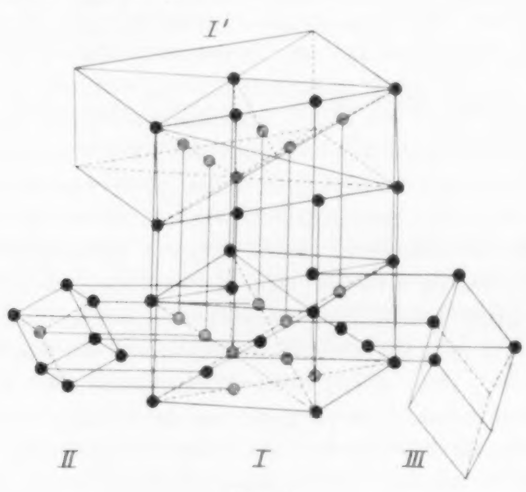


Fig. 1.

Die Stellung der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikation des KNO_3 ist noch etwas zweifelhaft. Eine orientierende Röntgenaufnahme zeigte jedoch, daß eine Umwandlung eines Einzellkristalles so erfolgen kann, daß die pseudohexagonale c-Achse in die (111)-Achse der trigonalen Hochtemperaturform umgewandelt wird. Die Struktur des rhombischen $TlNO_3$ ist nicht bekannt; oberhalb etwa 80° C entspricht die Struktur des $TlNO_3$ jedoch derjenigen des $RbNO_3$ oder $CsNO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur. Oberhalb etwa 150° wird es kubisch entsprechend II[1]).

Die Struktur des trigonalen $RbNO_3$.

Ein bei 250° aufgenommenes Debye-Diagramm ist in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die Indizierung erfolgte (nach der ortho-

[1]) Vgl. Finbak, Chr. und Hassel, O., Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 25.

hexagonalen quadratischen Form) mit Hilfe des entsprechenden Debye-Diagrammes des trigonalen KNO_3. Als die Bezifferung der einzelnen Interferenzen sichergestellt war, wurden die hexagonalen Achsen a und c durch Kombination der gemessenen Abbeugungswinkel in bekannter Weise berechnet. Es wurde gefunden $a = 5{\cdot}48$ Å; $c = 10{\cdot}71$ Å. Hieraus berechnet sich für das Rhomboeder mit einem $RbNO_3$ $r = 4{\cdot}77$ Å; $\alpha = 70°\,10'$[1]). Die in der Tabelle 1 angegebenen Indices beziehen sich auf diesen Rhomboeder.

Tabelle 1. $RbNO_3$. Debye-Diagramm bei 250° C. Fe-K_α-Str. $\lambda = 1{\cdot}934$.

$2e$ cm	ϑ	$h\,k\,l$	Int. gef.	Int. ber.[2])
4·19	13° 9·4′	1 0 0	schw. —	203·6
4·60	14° 28·5′	1 1 0, 1 1 1 β	schw. —	
5·07	15° 55·2′	1 1 0, 1 1 1	st. +	512·2
6·03	18° 56·0′	1 $\bar{1}$ 0 β	sschw.	
6·64	20° 51·8′	1 $\bar{1}$ 0	st.	387·5
7·65	24° 5·9′	2 0 0, 2 1 0 β	schw.	
7·88	24° 49·8′	1 1 $\bar{1}$, 2 1 1	schw. +	143·25
8·37	26° 24·4′	2 0 0, 2 1 0	m.	217·5
10·49	33° 13·9′	2 $\bar{1}$ 0, 2 2 0, 2 2 2	schw.	70·1
10·95	34° 42·7′	2 1 $\bar{1}$,	schw. —	59·7
12·65	40° 9·8′	3 2 1, 3 1 0	schw. —	60·5
13·16	41° 47·0′	3 0 0, 2 2 $\bar{1}$, 3 2 2	schw. —	10·2

[1]) In der vorigen Mitteilung ist versehentlich 70° 5′ angegeben worden.
[2]) Bijvoet, J. M. und Ketelaar, J. A. A., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 625.

Oslo, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-Chemische Abteilung,
August 1937.

Bemerkungen über zwei photochemische Reaktionen.

Von

G. K. Rollefson.

(Eingegangen am 18. 8. 37.)

I. Die Bildung des Phosgens.

In einer Arbeit von BODENSTEIN, BRENSCHEDE und SCHUMACHER[1]) und auch in einer späteren Arbeit von SCHUMACHER[2]) wurde behauptet, daß ich bei der Deutung der photochemischen Bildung des Phosgens das hypothetische Molekül $COCl$ durch Cl_3 ersetzen will. Es scheint hier ein Mißverständnis vorzuliegen, da ich eine solche Substitution nie vorgeschlagen habe. Im Gegenteil glaube ich, daß einige gemeinschaftliche Untersuchungen von C. W. MONTGOMERY und mir[3]) das Molekül $COCl$ als Zwischenstufe in diesem Reaktionsmechanismus bewiesen haben.

Das Cl_3-Molekül wurde herangezogen, um die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen $COCl$, Cl und CO zu vermeiden, welche in dem von BODENSTEIN vorgeschlagenen Reaktionsschema notwendig ist. Vorläufig ist es uns noch nicht möglich gewesen, zu entscheiden, welche der beiden folgenden Reaktionsschemata den Tatsachen besser entspricht. Man kann nämlich annehmen erstens, daß Cl_2 und Cl miteinander im Gleichgewicht sind, oder zweitens, daß die Tendenz das Molekül Cl_3 zu bilden genügt, um dem Chlor eine spezifische Wirkung bei der Bildung des $COCl$ zu geben, ohne anzunehmen, daß Cl_3 tatsächlich als Molekül stabilisiert wird. Die beiden Möglichkeiten sind durch 2 und 2′ in dem folgenden Reaktionsschema unterschieden. Beide führen zur selben Form der Geschwindigkeitsgleichung.

1. $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl^*$
2. $Cl + Cl_2 + CO \rightarrow COCl + Cl_2$ 2′. $Cl + Cl_2 \rightleftarrows Cl_3$; $Cl_3 + CO \rightarrow COCl + Cl_2$
3. $COCl + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl$
4. $COCl + Cl \rightarrow CO + Cl_2$.

---

[1]) BODENSTEIN, M., BRENSCHEDE, W. und SCHUMACHER, H.-J., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 81. [2]) SCHUMACHER, H.-J., Z. angew. Ch. **49** (1936) 613. [3]) ROLLEFSON, G. K. und MONTGOMERY, C. W., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 142. ROLLEFSON, G. K., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 148.

Bei niedrigen Drucken wird 4. durch eine Wandreaktion ersetzt. Eine eingehende Erläuterung dieser Reaktionsschemata ist in Arbeiten im „Journal of the American Chemical Society“ zu finden[1]).

II. Die Bromierung des Acetylens.

Kürzlich berichteten FRANKE und SCHUMACHER[2]), daß sie die Ergebnisse der von BOOHER und mir[3]) veröffentlichten Untersuchungen nicht wiederholen konnten. Statt reproduzierbare Werte wie wir zu erhalten, berichten sie über große Schwankungen in der Geschwindigkeit, besonders der Reaktion im Dunkeln. FRANKE und SCHUMACHER wollen die Verschiedenheit der Ergebnisse der beiden Untersuchungen dem Einflusse von Verunreinigungen bei unseren Versuchen zuschreiben. Diese Erklärung des Widerspruches ist höchst unwahrscheinlich, da die übliche Wirkung einer Verunreinigung gerade solche Schwankungen, wie sie FRANKE und SCHUMACHER beobachtet haben, hervorruft und schwerlich zu reproduzierbaren Werten, wie wir sie erhielten, führen würde. Eine Berücksichtigung unserer Quantenausbeuten zeigt, daß eine solche hemmende Wirkung nur die thermische und nicht die photochemische Reaktion beeinflussen würde. Wir sind deshalb unserem Versprechen nachgekommen, und haben eine photochemische Reaktion zwischen Brom und Acetylen isoliert und untersucht.

SCHUMACHER wirft unserem Reaktionsschema vor, daß es unwahrscheinlich ist, und schlägt eine andere Reaktionsfolge vor. In dieser Hinsicht müssen wir betonen, daß unser Vorschlag eine Geschwindigkeitsgleichung ergibt, die in vorzüglicher Übereinstimmung ist mit allen unserer Beobachtungen. Der Vorschlag von SCHUMACHER stimmt dagegen mit unseren Ergebnissen und sogar auch mit seinen eigenen nur zum Teil überein. Wir hätten gegen einen einfachen Reaktionsmechanismus nichts einzuwenden, wenn ein solcher gefunden werden könnte, welcher den experimentellen Tatsachen entspricht.

[1]) LENHER, S. und ROLLEFSON, G. K., J. Amer. chem. Soc. **50** (1930) 500. ROLLEFSON, G. K. und EYRING, H., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 170 und auch loc. cit., Ref. 3. [2]) FRANKE, W. und SCHUMACHER, H.-J., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 181. [3]) BOOHER, J. E. und ROLLEFSON, G. K., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2288.

Berkeley, California. Juli 1937.

Autorenregister von Band 37.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 37. 1200.